Ueber reaktionsfähige Bromverbindungen des Thymols und des 1¹-Methyl-2-oxystyrols und ihre Umwandlung in Cumaron- und Cumaranderivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

Otto Wicke
aus Barmen

ACAD
LUGD BAT
BIBL.

Marburg
R. Friedrich's Universitäts-Buchdruckerei (Inhaber Karl Gleiser)
1912.

Von der philosophischen Fakultät der Universität Marburg angenommen am 11. Februar 1912.

Berichterstatter: Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Zincke.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

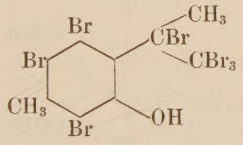
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556030_0083

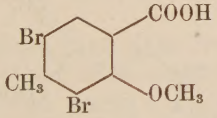
Einleitung.

Fries und Volk[1]) erhielten bei der erschöpfenden Bromierung des Thymols ein Hexabromthymol $C_{10}H_8Br_6O$, das die Eigenschaften eines Pseudobromids zeigt, und das identisch ist mit der von Fries und Fickewirth[2]) durch Bromierung des 1[1],4-Dimethyl-2-oxystyrols erhaltenen Verbindung und dem von v. Baeyer und Seuffert[3]) aus dem Menthon dargestellten Hexabromid.

v. Baeyer und Seuffert erteilten diesem Hexabrompseudobromid, auf Grund mehrerer Umwandlungs- und Reduktionsprodukte, die folgende Formel:



Die Unrichtigkeit dieser Formel ist von Fries[1]) unzweifelhaft nachgewiesen. Durch Oxydation eines einfachen Umwandlungsproduktes des Pseudobromids zum Dibromkresotinsäuremethyläther



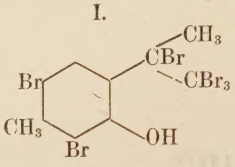
hat Fries den bündigen Beweis erbracht, dass in dem Hexabromid nur zwei Bromatome am Kern haften.

---

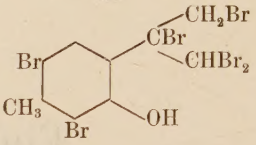
1) Annalen 372, 205. (1910).
2) Ber. d. d. chem. Ges. 41, 368. (1908).
3) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 40. (1901).

Es kommen demnach für das Hexabromid die beiden Formeln I. und II. in Betracht.

I.

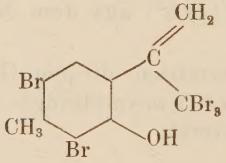


II.

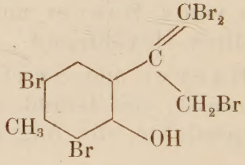


Fries gibt der Formel II aus folgenden Gründen den Vorzug: Das Hexabromid spaltet leicht Bromwasserstoff ab, es bildet primär ein unbeständiges, tiefrotes o-Methylenchinon, das sich bald in eine beständige Pentabromverbindung umlagert. Für die Pentabromverbindung kommen nun die folgenden Formeln in Frage:

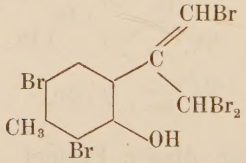
III.



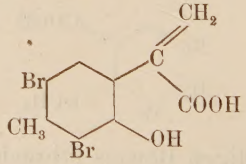
IV.



V.



(Formel III. aus I., IV. und V. aus II.) Durch den Uebergang des Pentabromids in das Lakton der α-[3,5-Dibrom-4-methyl-2-oxyphenyl]-acrylsäure



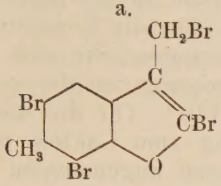
scheidet Formel V. aus.

Das Pentabromid gleicht in seiner Reaktionsfähigkeit den Pseudobromiden; ein Bromatom ist leicht austauschbar. Dasselbe Bromatom tritt aber auch mit dem Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe als Bromwasserstoff aus; es entsteht eine

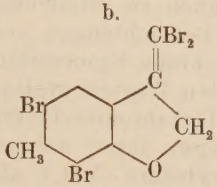
Verbindung $C_{10}H_6Br_4O$, die durch eine der drei Formeln VI. a, b, c, (a und b aus IV., c aus III.) auszudrücken ist,

VI.

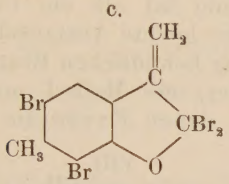
a.



b.



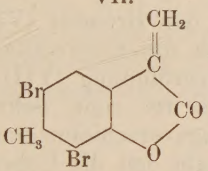
c.



von denen Formel a auf Grund der folgenden Erwägungen die wahrscheinlichste ist:

Unter dem Einfluss von Bromwasserstoff erleidet das Tetrabromid (Sp. 179°) eine Isomerisation zu einer Verbindung, die leicht in das Lakton der Oxyphenylacrylsäure (VII.) übergeht.

VII.



Für diesen Uebergang bietet Formel c die beste Erklärung; sie wird darum dem isomeren Tetrabromid (Sp. 140°) zu Grunde gelegt.

Für die ursprüngliche, aus dem Pentabromid entstehende Tetrabromverbindung bleibt dann nur noch die Wahl zwischen den Formeln a und b, von denen a am einfachsten den Uebergang in c unter dem Einfluss von Bromwasserstoff verstehen lässt: es findet Anlagerung von Bromwasserstoff und Wiederabspaltung in anderer Richtung statt.

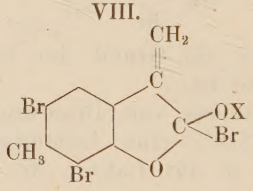
Kommt der Tetrabromverbindung (Sp. 179°) wirklich Formel a zu, dann muss man dem Pentabromid Formel IV., und somit dem Hexabrompseudobromid Formel II. geben.

Auf Veranlassuug des Herrn Prof. Dr. K. Fries habe ich die Untersuchung der eigenartigen, reaktionsfähigen Bromverbindungen wieder aufgenommen, um sichere Anhaltspunkte für die ihnen zu erteilende Konstitution zu gewinnen.

Die Betrachtungen von Fries über die Konstitution der oben erwähnten Bromverbindungen nehmen, wie sich aus den einleitenden Worten ergibt, ihren Ausgang von der reaktionsfähigen Tetrabromverbindung, (Sp. 140°), für die die Formel VI. c, wegen ihrer nahen Beziehung zum Lakton der Oxyphenylacrylsäure (VII.), als feststehend angenommen wird.

Dieses Tetrabromid ist als ein Cumaranderivat aufzufassen; es ist durch die leichte Austauschbarkeit des einen der beiden im Cumaranring befindlichen Bromatome ausgezeichnet. Mit essigsaurem Silber, mit Methyl- und Aethylalkohol entstehen Verbindungen, denen Fries die Formel VIII. gibt.

VIII.

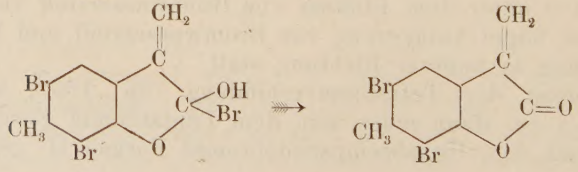


$X = OC_2H_3O$; OCH_3; OC_2H_5

Die Umwandlung des Bromids (VI. c, Sp. 140°) in das Lakton (VII.) war durch die Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf die Methoxyverbindung (VIII.) ausgeführt worden. Da unter dem Einfluss der conc. Schwefelsäure leicht Umlagerungen und Bindungsverschiebungen innerhalb des Moleküls möglich sind, so habe ich die Ueberführung des Bromids in das Lakton auf andere Weise versucht, bei der solche Umwandlungen ausgeschlossen erscheinen.

Das Acetoxyderivat (VIII.) muss bei der Verseifung den Alkohol IX. liefern, der durch Abspaltung von Bromwasserstoff in das Lakton der Oxyphenylacrylsäure übergehen sollte.

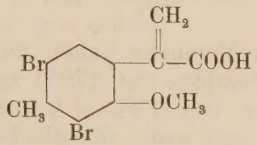
IX.



Das ist nun, wie ich fand, in der Tat der Fall, und somit dürfte die Formel VI. c für das Tetrabromid (Sp. 140°) als endgültig festgelegt zu betrachten sein.

Die dem Lakton entsprechende freie Säure, die unter dem Einfluss von Alkalien leicht entsteht, liess sich nicht isolieren; unter Wasserabspaltung bildet sie das Lakton sofort zurück. Ihr Methyläther X. ist dagegen leicht zu erhalten.

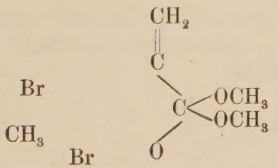
X.



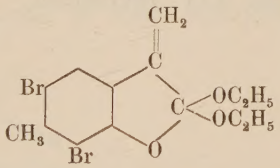
Die Reaktionsfähigkeit des einen Bromatoms des Cumaranderivates (Sp. 140°) ist dem Einfluss der benachbarten Methylengruppe zuzuschreiben. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei den von Strauss[1]) dargestellten reaktionsfähigen Ketochloriden des Dianisalacetons.

Das Lakton (VII.) zeigt ein bemerkenswertes, bis jetzt bei ähnlichen Laktonen meines Wissens noch nicht beobachtetes Verhalten. Kocht man eine methyl- oder aethylalkoholische Lösung des Laktons unter Zusatz eines Tropfens verdünnter Salzsäure, so entstehen Verbindungen, die den Acetalen gleichen, und die man als Orthosäureester auffassen muss. (XI. und XII.)

XI.



XII.



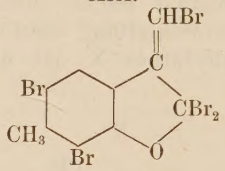
Durch alkoholische Salzsäure tritt rückwärts wieder Spaltung in Alkohol und Lakton ein. Versuche, die entsprechenden Ester des Cumarins darzustellen, blieben erfolglos.

---

1) Annalen 374, 41. (1910).

Wird das Tetrabromcumaranderivat (Sp. 140°) (VI. c) bromiert, so erhält man eine Verbindung $C_{10}Br_5H_5O$, der ich vorläufig diese Konstitution (XIII.) gebe:

XIII.



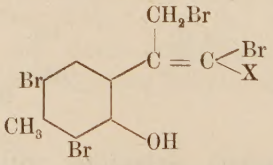
Meine weiteren Versuche haben nun, bezüglich der Konstitution des Tetrabromids, (Sp. 179°) zu Ergebnissen geführt, die Zweifel an der von Fries bevorzugten Formel VI. a aufkommen liessen und mehr für die Formel VI. b sprechen.

Formel b war, wie ich oben erwähnte, von Fries als weniger wahrscheinlich bezeichnet worden, weil sie die Isomerisation zum Tetrabromid VI. c (Sp. 140°) unter dem Einfluss von Bromwasserstoff nur schlecht erklärt. Ich fand nun, dass die gleiche Isomerisation auch beim blossen Erhitzen des Tetrabromids zur Schmelze eintritt, sodass Formel VI. b dieselbe Wahrscheinlichkeit gewinnt wie Formel VI. a.

Dann habe ich aber bei der Pentabromverbindung, aus der das Tetrabromid (Sp. 179°) durch Bromwasserstoffabspaltung entsteht, Beobachtungen gemacht, die durchaus zu Gunsten der Formel b reden.

Wäre Formel VI. a die richtige, dann müsste den Umwandlungsprodukten, die bei der Einwirkung von Alkohol, Silberacetat und Anilin auf das Pentabromid entstehen, die Formel XIV. zukommen,

XIV.



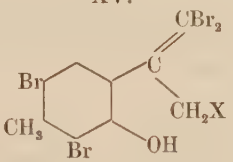
$X = OCH_3$; OC_2H_5; OC_2H_3O; NHC_6H_5

denn Fries hat, wie schon bemerkt, nachgewiesen, dass dasselbe Bromatom ausgetauscht wird, das auch bei der Bildung des Tetrabromids als Bromwasserstoff abgespalten wird.

Nun spricht aber gegen Formel XIV. die Tatsache, dass die durch Verseifung der Acetoxyverbindung (XIV. $X = OC_2H_3O$) entstehende Hydroxylverbindung ganz den Charakter eines Alkohols hat; sie spaltet mit Alkali keinen Bromwassertoff ab, was ein Körper der Konstitution $-\overset{|}{C} = C<^{OH}_{Br}$ unbedingt tun sollte.

Man muss den Umwandlungsprodukten des Pentabromids darum Formel XV. erteilen, die auch die Reaktionsfähigkeit des einen Bromatoms durch den Einfluss der benachbarten $C = CBr_2$ Gruppe recht gut erklärt.

XV.

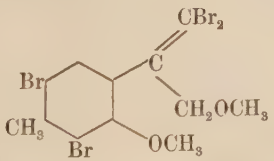


$X = OCH_3$; OC_2H_5; OC_2H_3O; OH; NHC_6H_5

Dem Tetrabromid kommt dann aber Formel VI. b zu.

Die Beständigkeit des Alkohols (XV. $X = OH$) ist zugleich ein neuer Beweis für die Richtigkeit der dem Pentabromid gegebenen Formel IV.; denn weder die für das Pentabromid ausserdem in Betracht kommende Formel III. noch Formel V. kann die Bildung des beständigen Alkohols erklären.

Merkwürdig bleibt es allerdings, dass das Pentabromid, d. h. die Gruppe $-C<^{CBr_2}_{CH_2Br}$ gegen conc. Schwefelsäure durchaus beständig ist, im Gegensatz zu dem Methyläther seiner Methoxyverbindung,



der unter dem Einfluss dieses Reagenz leicht die Säure X., bezw. deren Lakton bildet.

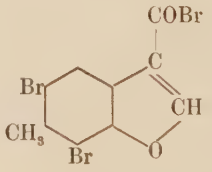
Auffällig erscheint es auch, dass die Einwirkung conc. Schwefelsäure auf die freie Methoxyverbindung (XIV.,

X = OCH_3) zu anderen Resultaten führt, als die auf den Methyläther. Fries konnte bei dieser Reaktion zwei alkaliunlösliche Verbindungen isolieren. Ich habe die Versuche wiederholt. Auf Grund der Elementaranalyse kommen den beiden Verbindungen die empirischen Formeln $C_{10}H_6Br_4O$ und $C_{10}Br_3H_7O$ zu; die erste ist isomer mit den beiden Tetrabromiden (Formel VI. b und c) vom Schmelzpunkt 179° und 140°, die zweite mit den weiter unten beschriebenen Verbindungen XXIII. und XXIV.

Das Tetrabromid vom Schmelzpunkt 179°, dem ich die Formel VI. b gebe, habe ich nach verschiedener Richtung hin weiter untersucht, in der Hoffnung, einen einwandsfreien Beweis für seine Konstitution zu finden. Wenn das Ziel auch nicht voll und ganz erreicht wurde, so lassen sich die Ergebnisse meiner Versuche doch recht gut mit Formel VI. b in Einklang bringen.

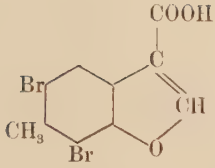
Die Tetrabromverbindung zeigt ein eigentümliches Verhalten, worauf schon Fries hingewiesen hat. Während es mit Silberacetat in kochender Eisessiglösung kaum reagiert und gegen wässriges und alkoholisches Kali vollkommen beständig ist, — auch in Benzin kann es stundenlang ohne Veränderung gekocht werden — wird es in kurzer Zeit vollkommen umgewandelt, wenn man es für sich in benzolischer Lösung kocht. Neben öligen Produkten, in denen sich gebromte Kresole am Geruch kenntlich machen, wird eine kristallisierende Verbindung von der empirischen Zusammensetzung $C_{10}H_5Br_3O_2$ erhalten. Aus ihrem Verhalten ergibt sich, dass sie ein Säurebromid ist, und ich gebe ihr die Formel XVI.

XVI.

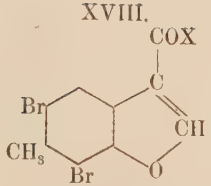


Sie lässt sich leicht zur Säure (XVII.) verseifen, Methyl- und Aethylalkohol reagieren unter Bildung der entsprechenden Ester; Anilin reagiert schon in der Kälte unter Bildung eines Säureanilids. (XVIII.)

XVII.



XVIII.



$X = OCH_3$, OC_2H_5, NHC_6H_5

Die Umwandlung findet nur bei Berührung mit dem Sauerstoff der Luft statt; arbeitet man in einer Kohlensäureatmosphäre, so tritt keine Reaktion ein. Die Luftfeuchtigkeit beeinflusst die Reaktion nicht. Es findet somit eine Autoxydation statt, die der von E. Erdmann[1]) beobachteten Autoxydation von Trichloräthylen zu Dichloracetylchlorid unmittelbar zu vergleichen ist, die Erdmann durch die folgenden Formeln erklärt:

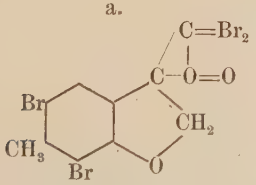
$CHCl = CCl_2$ $\quad$ $CHCl - CCl_2$ (O, O) $\quad$ $CHCl - CCl_2$ (O, +O) $\quad$ $CHCl_2 - COCl$

Auf Grund der dem Tetrabromid (Sp. 179°) gegebenen Formel VI. b lässt sich hiernach der Reaktionsverlauf bei der Autoxydation durch die folgenden Formelbilder veranschaulichen.

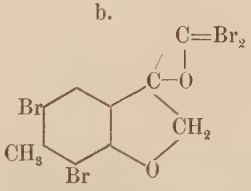
Ein Molekül Sauerstoff lagert sich an die Doppelbindung des Tetrabromids an unter Bildung eines Peroxyds (XIX. a). Dieses Peroxyd, dessen Anwesenheit sich dadurch zu erkennen gibt, dass das in Umsetzung befindliche Reaktionsprodukt aus Jodkalium Jod in Freiheit setzt, spaltet ein Atom Sauerstoff ab; es bildet sich eine Verbindung der Formel XIX. b, die sich zu XIX. c umlagert. Unter Abspaltung von Bromwasserstoff entsteht aus c dann das Säurebromid von der Formel XIX. d.

XIX.

a.

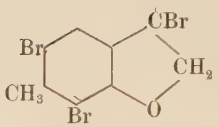


b.

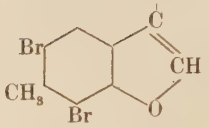


1) Journal f. p. Chemie Band 85; 1912; 1 u. 2. Seite 78.

c.

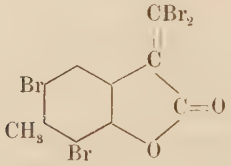


d.

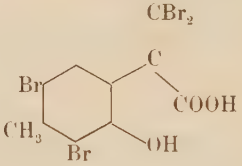


Weiter wurde dann die Einwirkung von Brom auf das Tetrabromid (Sp. 179°) in Chloroformlösung untersucht. Es entsteht hierbei eine Verbindung $C_{10}H_4Br_4O_2$, die beim Kochen mit alkoholischem Kali zu einer Säure aufgespalten wird. Ich gebe den beiden Verbindungen vorläufig die Formeln XX. und XXI.

XX.



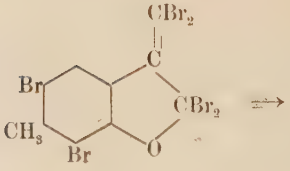
XXI.



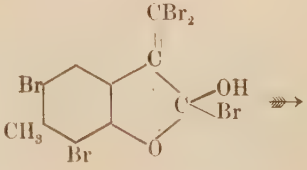
Die Bildung des Laktons (XX.) lässt sich verstehen, wenn man annimmt, dass zuerst unter Einwirkung des Broms ein Hexabromid der Formel XXII. a entsteht, das in seiner Konstitution dem reaktionsfähigen Tetrabromid vom Schmelzpunkt 140° (VI. c) gleicht, d. h. wie dieses ein besonders reaktionsfähiges Bromatom hat. Durch die benachbarte = CBr_2 Gruppe dürfte die Reaktionsfähigkeit des einen Bromatoms derart gesteigert werden, dass es bereits mit Wasser unter Bildung eines Alkohols (XXII. b) reagiert, der aber augenblicklich unter Bromwasserstoff-Abspaltung in das Lakton (XX.) übergeht.

XXII.

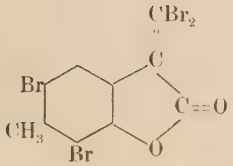
a.



b.

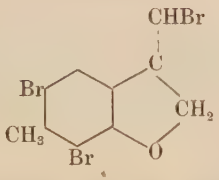


c.



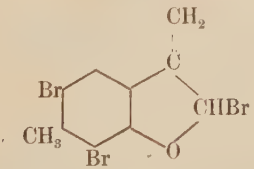
v. Baeyer und Seuffert hatten bei der Reduktion der Tetrabromverbindung (Sp. 179°) mit Zink und alkoholischer Salzsäure ein Tribromid von der empirischen Zusammensetzung $C_{10}Br_3H_7O$ erhalten, dem man auf Grund der für das Tetrabromid aufgestellten Formel (VI. b) die Formel XXIII. erteilen muss.

XXIII.



In seinem chemischen Verhalten schliesst es sich eng an an das Tetrabromid, aus dem es durch Reduktion dargestellt wird. Es enthält kein reaktionsfähiges Bromatom mehr. Beim Erhitzen zur Schmelze oder beim Versetzen seiner heissen Eisessiglösung mit Bromwasserstoff erleidet es eine intramolekulare Umlagerung zu einer Verbindung, die nun, entsprechend dem Isomeren des Tetrabromids, ein leicht austauschbares Bromatom enthält. In der Annahme, dass der Vorgang bei der Umlagerungen der gleiche ist, gebe ich der reaktionsfähigen Tribromverbindung folgende Formel (XXIV.).

XXIV.

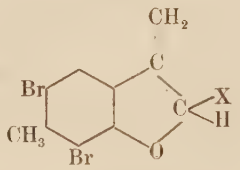


Ist Formel XXIV. die richtige, dann darf der Ersatz des Broms gegen Hydroxyl hier nicht, wie bei der Tetrabrom-

verbindung (Sp. 140°) zu einem Lakton führen, sondern zu einem Alkohol; das ist auch in der Tat der Fall.

Den Umwandlungsprodukten, die man bei der Einwirkung von Methyl- und Aethylalkohol, Silberacetat und Anilin auf das Tribromid erhält, kommen die folgenden Formeln zu (XXV.).

XXV.

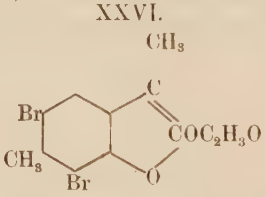


$H = OCH_3$, OC_2H_5, NHC_6H_5, OC_2H_3O

Der diesen Verbindungen zu Grunde liegende Alkohol wird aus der Acetylverbindung durch Verseifung gewonnen; Bromwasserstoff bildet unter Austritt von Wasser und Ersatz der Hydroxylgruppe durch Brom das Tribromid (XXIV.) zurück.

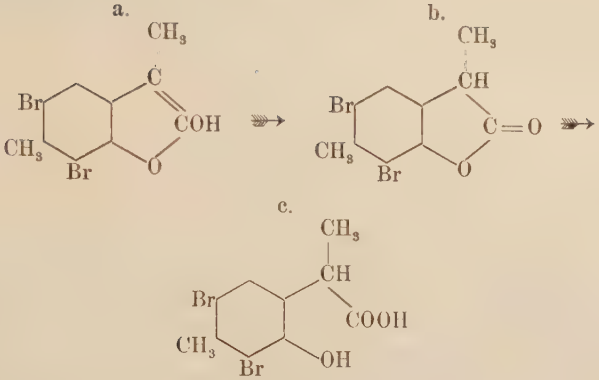
Bei der Einwirkung von essigsaurem Silber auf das Tribromid entsteht neben der oben beschriebenen Verbindung (XXV. $X = OC_2H_3O$) noch ein zweites Acetoxyderivat, das mit dem ersten isomer ist. Dieses gibt aber bei der Verseifung nicht den Alkohol XXV. ($X = OH$), vielmehr entsteht eine Verbindung von Säurecharakter. Diese merkwürdige Reaktion lässt sich zur Zeit nur so erklären, dass eine Isomerisation der Acetoxyverbindung (XXV.) zu XXVI. stattfindet.

XXVI.



Bei der Verseifung bildet sich vielleicht primär ein Alkohol (XXVII. a), der sich aber augenblicklich in das Lakton (b) umlagert, das dann in alkalischer Lösung zur Säure (c) aufgespalten wird.

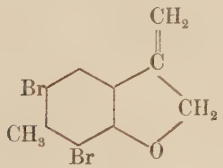
XXVII.



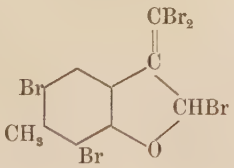
Mit alkoholischer Salzsäure lässt sich das Tribromid (XXIV.) zu einer Dibromverbindung XXVIII. reduzieren.

Bei der Bromierung erhält man eine Verbindung $C_{10}Br_5H_5O$, die isomer ist mit dem Pentabromid (XIII), das bei der Bromierung des Tetrabromderivates vom Schmelzpunkt 140° entsteht. Ich gebe der Verbindung vorläufig Formel XXIX.

XXVIII.

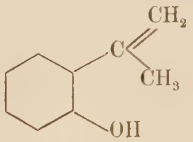


XXIX.



Lässt man auf eine Chloroformlösung des nicht umgewandelten Tribromids (XXIII.) Brom einwirken, so erhält man das Pentabromid XIII. Die Reaktion verläuft offenbar in der Weise, dass primär das Tetrabromid, (Sp. 179°) aus dem das Tribromid durch Reduktion dargestellt wird, zurückgebildet wird. Das Tetrabromid lagert sich augenblicklich durch den bei der Reaktion frei werdenden Bromwasserstoff in sein Isomeres um, das dann zum Pentabromid bromiert wird.

Eine den bisher beschriebenen Verbindungen zum Teil gleichlaufende Reihe erhält man ausgehend vom 1^1-Methyl-2-oxystyrol.



Ueber diese Verbindung liegen nur wenig Mitteilungen vor. Béhal und Tiffeneau[1]) erhielten das Methyloxystyrol bei der Einwirkung von Magnesiumjodmethyl auf den Salicylsäuremethylester. Fries und Volk[2]) haben es aus der 1^1-Methyl-2-Cumarsäure dargestellt. Ich habe die Verbindung nach einer Patentvorschrift von Höring und Baum[3]) aus dem Natriumsalz des Salicylsäuremethylesters dargestellt.

Das o-Oxyphenylpropen, so bezeichne ich kurz das 1^1-Methyl-2-oxystyrol, erleidet leicht Polymerisation. Ueber das Polymerisationsprodukt liegen noch keine Mitteilungen vor. Es tritt, im Gegensatz zu den bisher beschriebenen polymeren Oxystyrolverbindungen, in gut ausgebildeten Kristallen auf. Es ist, wie die von Fries und Fickewirth[4]) aus 1^1,4-Dimethyl-2-oxystyrol und aus 1^1,5-Dimethyl-2-oxystyrol erhaltenen polymeren Verbindungen dimolekular. Wie diese, so erleidet es bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck auch Entpolymerisation.

Das dimolekulare o-Oxyphenylpropen ist in Alkalien löslich. Auffallend ist es, das bei der Acetylierung nur eine Hydroxylgruppe acetyliert wird. Auch das Produkt der Methylierung spricht dafür, dass das Polymere nur eine reaktionsfähige Hydroxylgruppe enthält, wenn es mir auch nicht gelang, einwandsfreie Analysenresultate des Monomethyläthers zu erhalten.

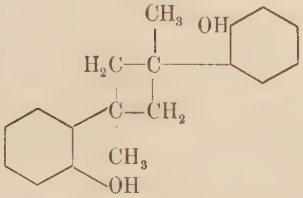
Bei der Bromierung erhalte ich eine Tetrabromverbindung, die, acetyliert, wiederum nur eine Monoacetylverbindung ergibt.

Fasst man die dimolekularen Styrole entsprechend der Truxillsäure als Tetramethylenderivate auf, so müsste man

1) Béhal u. Tiffeneau C. 1908, I. 1625 Bl. [4] 3, 315.
2) Fries u. Volk, Annalen 379, 90.
3) Höring u. Baum, Deutsches Patent 208886 u. 208962; C. 1909, 1522.
4) Fries u. Fickewirth, Ber. d. d. chem. Ges, 41, 368; 1908.

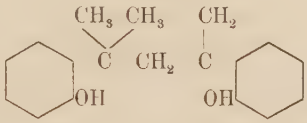
dem dimolekularen 1¹-Methyl-2-oxystyrol Formel XXX. geben.

XXX.



Vergleicht man die Polymerisation mit der bei aliphatischen Olefinen, z. B. mit der des Isoamylens zum Diisoamylen, dann müßte Formel XXXI. dem dimolekularen o-Oxyphenylpropen zukommen.

XXXI.

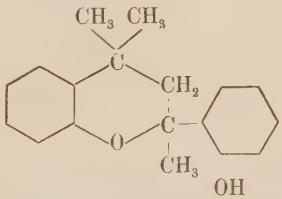


Die Bildung des Tetrabromids würde Formel XXX. gut erklären; sie steht aber im Widerspruch mit der Tatsache, dass sowohl das einfache Polymere als auch das Tetrabromid nur eine Monoacetylverbindung bilden.

Formel XXXI. steht weder im Einklang mit der Bildung des Tetrabromids noch mit der Bildung der Monoacetylverbindung.

Möglich wäre es, dass eine Verbindung der Formel XXXI., entsprechend der von Konstanecki beobachteten Bildung von Flavanon aus o-Oxychalkon, zum Ring schliesst (XXXII.), wodurch sich das Vorhandensein nur einer freien Hydroxylgruppe erklärt.

XXXII.

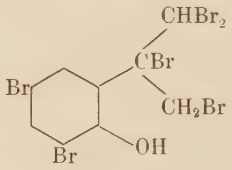


Das chemische Verhalten des dimolekularen o-Oxyphenylpropens würde durch diese Formel die beste Erklärung finden.

Wird das 1¹-Methyl-2-oxystyrol unter denselben Versuchsbedingungen bromiert wie das Thymol, so erhält man im Gegensatz zum Thymol, das ein Hexabromid bildet, nur eine Pentabromverbindung, die, wie ich weiter unten beweise, zwei Bromatome im Kern enthält.

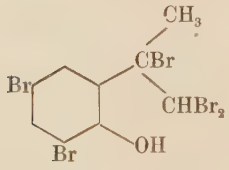
Erst durch längere Bromierung bei höherer Temperatur entsteht das dem Hexabromthymol entsprechende Hexabromid dieser Reihe (XXXIII).

XXXIII.

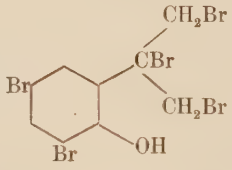


Näher untersucht habe ich nur die Pentabromverbindung. Für das Pentabromid kommen nun zwei Formeln (XXXIV. u. XXXV.) in Betracht,

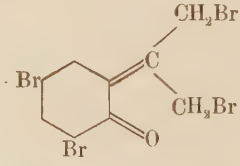
XXXIV.



XXXV.



von denen aber nur XXXV. die im Folgenden beschriebenen Umwandlungen zu erklären gestattet. Als Pseudobromid spaltet die Verbindung leicht Bromwasserstoff ab; es entsteht ein gelbrotes Methylenchinon,

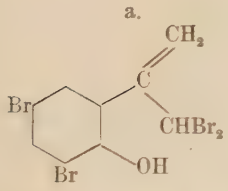


das sich aber ebensowenig fassen lässt, wie das unter den gleichen Bedingungen aus dem Hexabromthymolpseudobromid entstehende. Es lagert sich rasch in ein farbloses Phenol

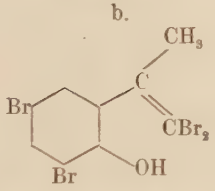
um, für das die drei Formeln XXXVI. a, b und c in Frage kommen,

XXXVI.

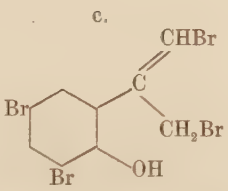
a.



b.



c.

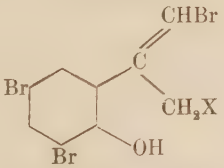


(Formel a und b aus XXXIV, Formel c aus XXXV.) von denen aber nur c die richtige sein kann.

Diese Tetrabromverbindung besitzt, ebenso wie das Pentabromid des Thymols, ein reaktionsfähiges Bromatom, das leicht austauschbar ist gegen einwertige Atomkomplexe, und das mit dem Wasserstoff der benachbarten Hydroxylgruppe als Bromwasserstoff austritt und zum Ring schliesst. Die bei der Einwirkung von Silberacetat entstehende Acetoxyverbindung ergibt bei der Verseifung einen beständigen Alkohol. Diese Tatsache schliesst Formel XXXVI. a und b aus leicht einzusehenden Gründen aus; ihr wird nur Formel c gerecht. Dem Pentabrompseudobromid kommt dann Formel XXXV. zu.

Die bei der Einwirkung von Methylalkohol, Silberacetat und Anilin entstehenden Umwandlungsprodukte, und der durch Verseifung des Acetats gebildete Alkohol werden durch Formel XXXVII. ausgedrückt.

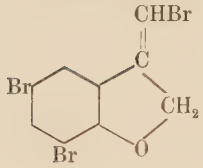
XXXVII.



$X = OCH_3$, OC_2H_3O; NHC_6H_5; OH.

Wie schon oben angedeutet wurde, spaltet die Tetrabromverbindung mit alkoholischem Kali Bromwasserstoff ab; es entsteht ein Cumaranderivat, dem ich Formel XXXVIII. gebe.

XXXVIII.



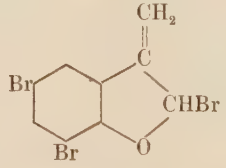
Dabei wird vorausgesetzt, dass das leicht austauschfähige Bromatom auch beim Ringschluss abgespalten wird, was nach den Versuchen von Fries bei der Pentabromverbindung der Thymolreihe als sichergestellt zu betrachten ist.

Dieses Cumaranderivat bildet ein vollkommenes Analogon zu dem Tribromcumaranderivat der Thymolreihe, das durch Reduktion des Tetrabromids vom Schmelzpunkt 179° erhalten wird.

Wie dieses, besitzt es kein reaktionfähiges Bromatom mehr und lässt sich auch nicht leicht reduzieren.

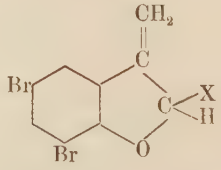
Beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt oder beim Versetzen seiner heißen Eisessiglösung mit Bromwasserstoff erleidet es aber wieder eine Umlagerung in ein Isomeres, das nun wieder durch die leichte Austauschbarkeit eines Brom-Atoms ausgezeichnet ist. Ich gebe ihm, entsprechend dem reaktionsfähigen Tribromid der Thymolreihe, Formel XXXIX.

XXXIX.



Den Umwandlungsprodukten mit Methylalkohol, essigsaurem Silber und Anilin muss man Formel XL. erteilen

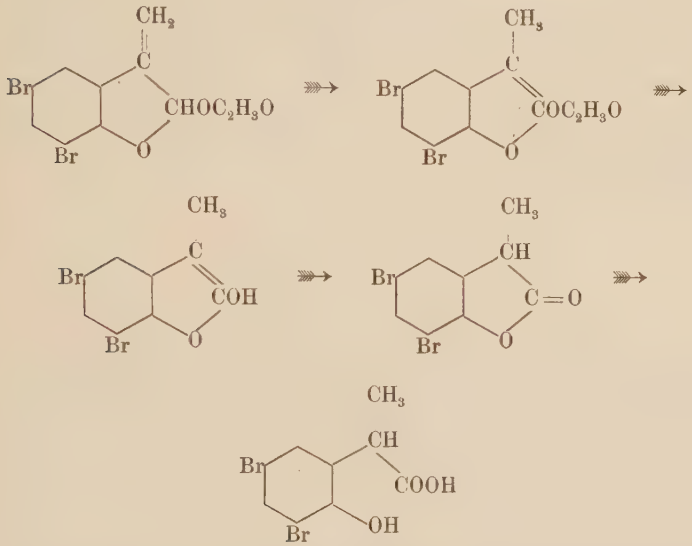
XL.



$X = OCH_3$, NHC_6H_5, OC_2H_3O

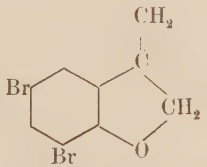
Die Verseifung der Acetoxyverbindung führt auch in dieser Reihe zu einem beständigen Alkohol, (XL, X = OH) der mit Bromwasserstoff das Tribromid zurückbildet.

Neben der oben angeführten Acetoxyverbindung entsteht bei der Einwirkung von Silberacetat auf das Tribromid wieder ein zweites isomeres Acetat, das bei der Verseifung eine Säure bildet. Der Reaktionsvorgang wird durch die folgenden Formeln veranschaulicht:



Zinkstaub und alkoholische Salzsäure reduzieren das Tribromid zu einer Dibromverbindung, XLI.

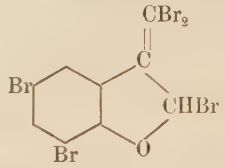
XLI.



wodurch der Beweis erbracht ist, dass das oben beschriebene Pentabromid zwei Bromatome im Kern enthält.

Bei der Bromierung des Tribromids XXXIX. entsteht eine Verbindung $C_9Br_5H_3O$, der ich vorläufig Formel XLII gebe.

XLII.



Wird das nicht reaktionsfähige Tribromid (XXXVIII) bromiert, so erhalte ich eine Verbindung $C_9Br_4H_4O$, für die die Reihe des Thymols kein Analogon bietet. Ich hatte die Bildung eines Pentabromids erwartet. Es ist dies bis jetzt der einzig beobachtete Fall, in dem das Tribromid dieser Reihe ein von seinem Homologen der Thymolreihe abweichendes Verhalten zeigt.

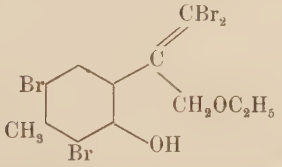
Experimenteller Teil.

A. Verbindungen, die vom Thymol ausgehend erhalten wurden.

I. Umwandlungsprodukte des Pentabromthymols.[1])

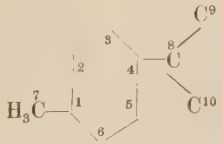
1. Einwirkung von Aethylalkohol.

2, 6, 9, 9-Tetrabrom-5-oxy-10-äthoxy-1-methyl-4-isopropenylbenzol[2])



Eine Lösung von 1 Teil des Pentabromthymols in 40 Teilen 96%igem Aethylalkohol wird in einer gut verkorkten Druckflasche 6 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Der Alkohol wird zum grössten Teil abdestilliert und der Rückstand mit verdünnter Natronlauge versetzt. Unverändertes Pentabromid geht dabei in das alkaliunlösliche Tetrabromcumaranderivat (Sp. 179°) über. Das aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure zuerst ölig ausfallende Reaktionsprodukt wird bald kristallin. Es wird mit wenig Benzin angerieben, auf Ton abgepresst und aus Benzin umkristallisiert. Die Aethoxyverbindung kristallisiert in derben, farblosen Kristallen, die bei 97° schmelzen. Alkohol, Benzol, Aceton lösen leicht; Eisessig etwas schwerer, noch schwerer Benzin. In ver-

1) Fries, Annalen 372, 205.
2) Die Bezifferung erfolgt nach folgendem Schema:



dünnten Alkalien ist die Verbindung unverändert löslich. Konz. Schwefelsäure löst unter Blaufärbung; die Farbe wird bald grün; dann tritt unter Zersetzung Entfärbung ein und es scheidet sich ein gelber, flockiger Niederschlag ab.

I. 0,1562 g gaben 0,2313 g AgBr.
II. 0,1767 g gaben 0,1836 g CO_2 und 0,0399 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{12}Br_4O_2$:	Gefunden:	
Mgw. 507,93	I.	II.
C = 28,35	—	28,34
H = 2,38	—	2,52
Br = 62,97	63,02	

Mit Bromwasserstoff-Eisessig spaltet die Verbindung Aethylalkohol ab unter Zurückbildung des Pentabromids.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und conc. Schwefelsäure dargestellt. Beim Verdünnen mit Wasser wird das sich zuerst ölig abscheidende Reaktionsprodukt bald fest. Es wird aus Methylalkohol umkristallisiert. Derbe Kristalle vom Schmelzpunkt 60—61°. Konz. Schwefelsäure bewirkt Blaufärbung.

0, 1743 g gaben 0,2379 g AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_{14}Br_4O_3$:	Gefunden:
Mgw. 549,95	
Br = 58,16	58,08

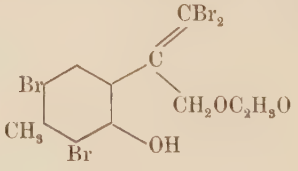
Acetylverbindung der Methoxyverbindung.[1]) Mit Essigsäureanhydrid und konc. Schwefelsäure dargestellt. Die Acetylverbindundg kristallisiert aus Methylalkohol in derben Kristallen, die bei 93° schmelzen. In konz. Schwefelsäure löslich mit blauer Farbe.

0,1444 g gaben 0,2028 g AgBr.

Berechnet für $C_{13}H_{12}Br_4O_3$:	Gefunden:
Mgw. 535,93	
Br = 59,68	59,77

2. Einwirkung von Silberacetat.

2, 6, 9, 9-Tetrabrom-5-oxy-10-acetoxy-1-methyl-4-isopropenylbenzol.



1) Fries Annalen 372, 223.

1 g Pentabromthymol wird in 10 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 0,4 g Silberacetat (theoretisch 0,32 g) in Eisessig versetzt, Beim kurzen Aufkochen scheidet sich unter Umsetzung Silberbromid ab. Man filtriert vom Niederschlag ab und fällt das Reaktionsprodukt mit viel Wasser aus. Bei der Kristallisation aus Benzin scheiden sich neben weichen filzigen Nädelchen derbe Kristalle aus. Die beiden Körper lassen sich durch fraktionierte Kristallisation leicht trennen. Die Acetoxyverbindung kristallisiert in derben Kristallen vom Schmelzpunkt 142°.

In konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit blauer Farbe; bei längerer Einwirkung wird die Färbung grün, dann schmutzig gelb. In verdünnter Natronlauge ist die Verbindung unverändert löslich, doch tritt schon bei längerem Stehen oder schwachem Erwärmen leicht Verseifung ein. Zur Analyse wurde mehrere Male aus Benzin umkristallisiert.

I. 0,1489 g gaben 0,2153 g AgBr.
II. 0,1710 g gaben 0,1743 g CO_2 und 0,0331 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{10}Br_4O_3$:	Gefunden:	
Mgw. 521,92	I.	II.
C = 27,59	—	27,80
H = 1,93	—	2,17
Br = 61,28	61,53	

Die weichen filzigen Nadeln erwiesen sich identisch mit der zuerst von v. Baeyer und Seuffert[1]) beschriebenen Verbindung $C_{10}H_6Br_4O$ vom Schmelzpunkt 179°. Die Bildung erklärt sich dadurch, dass Silberacetat zugleich Bromwasserstoff abspaltend wirkt und so den Ringschluss herbeiführt. Die Identität wurde bewiesen durch Umlagerung mit Bromwasserstoff-Eisessig in sein Isomeres, dem von Fries[2]) dargestellten Tetrabromcumaranderivat vom Schmelzpunkt 140°. — Zur Analyse wurde öfter aus Benzin umkristallisiert.

0,2716 g gaben 0,4414 g AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_6Br_4O$:	Gefunden:
Mgw. 461,89	
Br = 69,24	69,16

Acetylverbindung. Die Acetoxverbindung wird in Essigsäureanhydrid gelöst und unter Zusatz von Natrium-

1) Baeyer und Seuffert, Ber. 34, 40; (1901).
2) Fries, loc. cit.

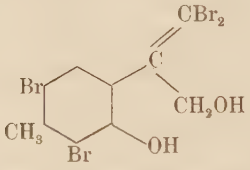
acetat 5 Minuten gekocht. Nach dem Erkalten giesst man in Wasser und kristallisiert das zuerst ölig ausfallende Produkt aus Petroläther um. Schmelzpunkt 82—85,5°. Konz. Schwefelsäure bewirkt die den Derivaten dieser Reihe charakteristische Färbung.

0,1182 g gaben 0,1577 g AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_4Br_4$:	Gefunden:
Mgw. 563,93	
Br = 56,72	56,78

Verseifung der Tetrabromacetoxyverbindung.

2, 6, 9, 9-Tetrabrom-5-oxy-10-oxy-1-methyl-4-isopropenylbenzol



Zu einer Lösung von 1 g der Tetrabromacetoxyverbindung in 15 ccm Alkohol gibt man 1 ccm 30% Kalilauge und kocht 5 Minuten. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser und fällt den entstandenen Alkohol mit Salzsäure aus. Das zuerst ölig ausfallende Reaktionsprodukt erstarrt schnell. Es wird mit Benzin angerieben, und auf Ton gepresst. Aus Petroläther kristallisiert der Alkohol in feinen Nadeln, die sich sternförmig gruppieren, bei 82° anfangen zu sintern und bei 85°—88° schmelzen. Auch nach öfterem Umkristallisieren aus viel Petroläther zeigte der Schmelzpunkt keine Aenderung. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton und Benzol, schwerer in Benzin und Petroläther. In wässerigen Alkalien ist der Alkohol unverändert löslich. Konz. Schwefelsäure löst unter Blaufärbung.

I. 0,1254 g gaben 0,1150 g CO_2 und 0,0211 g H_2O.
II. 0,0928 g gaben 0,1458 g AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_8Br_4O_2$:	Gefunden:	
Mgw. 479,90	I.	II.
C = 25,01	25,01	
H = 1,68	1,88	
Br = 66,65		66,86

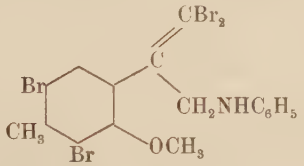
Wird der Alkohol mit einer gesättigten Bromwasserstoff-Eisessiglösung versetzt, so entsteht unter Austausch der Oxy-

gruppe gegen Brom das Pentabromthymol vom Schmelzpunkt 106°.

Essigsäureanhydrid und Natriumacetat reagieren auf den Alkohol unter Bildung einer Diacetylverbindung, die identisch ist mit der aus der Acetoxyverbindung (Schmelzpunkt 142°) erhaltenen Acetylverbindung vom Schmelzpunkt 82—85°.

3. Einwirkung von Anilin auf den Methyläther des Pentabromthymols.[1])

2, 6, 9, 9-Tetrabrom-5-methoxy-1-methyl-10-anilido-4-isopropenylbenzol.



1 g des Methyläthers des Pentabromthymols wird in 5 ccm Anilin gelöst und 5 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt; darauf fügt man Eisessig im Ueberschuss hinzu und fällt das Anilid mit Wasser aus. Es kristallisiert gut aus Eisessig oder aus Benzin in farblosen derben Kristallen, die bei 118—119° schmelzen. Zum Unterschied zu den bei den Derivaten dieser Reihe, die eine C—O Bindung in der Seitenkette enthalten, gemachten Beobachtungen, löst konz. Schwefelsäure das Anilid farblos, auch in der Wärme tritt keine Färbung ein. Unlöslich in verdünntem Alkali. Alkohol, Benzol, Aceton lösen leicht, schwerer Eisessig und Benzin.

0,1353 g gaben 0,1791 g AgBr.

Berechnet für $C_{17}Br_4H_{15}ON$:	Gefunden:
Mgw. 568,96	
Br = 56,22	56,33

4. Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Tetrabrommethoxyoxymethylisopropenylbenzol.[2])

Bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf die Methoxyverbindung hat Fries zwei alkaliunlösliche Ver-

1) Fries, Annalen 372, 225.
2) Fries, Annalen 372, 223.

bindungen isoliert; die eine schmilzt bei 146°, die andere bei 259°. Nähere Angaben fehlen.

Verbindung $C_{10}Br_3H_7O$.

5 g der Methoxyverbindung werden in 150 ccm conc. Schwefelsäure unter Umschütteln eingetragen. Die Methoxyverbindung färbt sich zuerst violettrot und geht dann mit dunkelblauer Farbe in Lösung. Unter Zersetzung tritt aber bald Entfärbung ein; es fallen gelbe Flocken aus, die sich zu Klumpen zusammenballen. Nach 12stündigem Stehen wird das Reaktionsgemisch in viel Wasser gegossen. Es fallen braungelbe Flocken aus, die nach dem Erkalten der Mischung abfiltriert und gut mit Wasser ausgewaschen werden. Das trockene Produkt wird mit Eisessig gekocht und geht teilweise in Lösung. Vom ungelösten Teil wird abfiltriert. Nach zweimaliger Kristallisation aus Benzol unter Zusatz von viel Tierkohle erhält man hübsche weisse, weiche Sternchen, die bei 260° unter Zersetzung schmelzen. Die Verbindung ist unlöslich in Alkali; Eisessig und Alkohol lösen schwer, Benzol und Benzin leichter.

I. 0,0811 g gaben 0,1188 g AgBr.
II. 0,1506 g gaben 0,1741 g CO_2 und 0,0252 g H_2O.

Die Berechnung der empirischen Formel aus der prozentualen Zusammensetzung ergibt:

C	Br	H	O
9,9	2,9	7	1

Berechnet für $C_{10}Br_3H_7O$:	Gefunden:	
Mgw. 382,93	I.	II.
C = 31,34		31,53
H = 1,84		1,87
Br = 62,64	62,34	
O = 4,18	4,26	
100,00	100,00	

Verbindung $C_{10}H_6Br_4O$.

Der, von der Darstellung der vorigen Verbindung stammende, in Eisessig gelöste Teil wird mit viel Tierkohle gekocht. Dann lässt man den Eisessig abdunsten. Der Rückstand wird mit siedendem Methylalkohol ausgezogen, vom Ungelösten abfiltriert, und das Filtrat mit Tierkohle gekocht. Aus der erkalteten Lösung scheiden sich warzige Kristalle ab, die dann noch zweimal aus Eisessig unter

Zusatz von Tierkohle umkristallisiert werden. Die Verbindung kristallisiert in gut ausgebildeten Nädelchen, die bei 148° schmelzen. In Alkali unlöslich; schwer löslich in Methylalkohol, leichter in Eisessig, noch leichter in Benzin.

I. 0,0963 g gaben 0,1564 g AgBr
II. 0,1551 g gaben 0,1472 g CO_2 und 0,0203 g H_2O

Die Berechnung der empirischen Formel aus der prozentualen Zusammensetzung ergibt

C	H	Br	O
9,8	6,6	3,9	1

Berechnet für $C_{10}H_6Br_4O$:	Gefunden:	
Mgw. 461,89	I.	II.
C = 25,98		25,88
H = 1,31		1,46
Br = 69,25	69,12	
O = 3,46	3,54	
100,00	100,00	

II. 2, 2, 5, 7-Tetrabrom-3-methylen-6-methylcumaran und Umwandlungsprodukte.[1] [2])

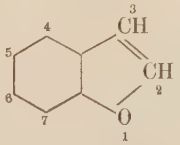
Erhitzt man das Tetrabrommethylcumaran[3]) (Sp. 179°) bis zur Schmelze, so lagert es sich um in eine dem Cumaranderivat isomere Verbindung, das Tetrabrommethylcumaran vom Schmelzpunkt 140°. Das Schmelzprodukt wird fein gepulvert und zweimal aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Zur Analyse wurde noch zweimal aus Benzin umkristallisiert. Der Schmelzpunkt ist identisch mit dem des von Fries dargestellten Präparates, auch zeigt der Mischschmelzpunkt keine Aenderung.

0,1564 g gaben 0,2544 g AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_6Br_4O$:	Gefunden:
Mgw. 461,89	
Br = 69,25	69,22

1) Die Bezifferung erfolgt nach folgendem Schema:

Cumaron:



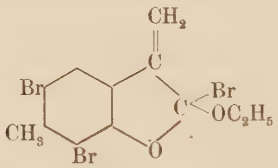
2) Fries, loc. cit.
3) v. Baeyer u. Seuffert, loc. cit.

Für die Darstellung grösserer Mengen des Cumaranderivates ist dieses Verfahren wenig geeignet. Vorteilhafter ist die folgende Darstellungsweise:

5 g des rohen, aber gut ausgewaschenen Tetrabrommethylcumarans (Sp. 179°) werden mit 50 ccm Eisessig aufaufgekocht. Nur ein kleiner Teil geht in Lösung. Darauf versetzt man das Gemisch mit 4 ccm einer gesättigten Bromwasserstoff-Eisessiglösung und kocht bis zur vollständigen Lösung, da das entstehende Isomere, das Cumaranderivat vom Schmelzpunkt 140°, leichter löslich ist. Beim Erkalten kristallisiert das Cumaranderivat farblos und rein aus. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Einwirkung von Aethylalkohol.

2, 5, 7-Tribom-2-äthoxy-3-methylen-6-methylcumaran.



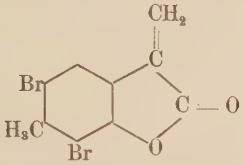
1 Teil des Cumaranderivats wird mit 60 Teilen absolutem Aethylalkohol 3 Stunden in einer Druckflasche im siedenden Wasserbad erhitzt. Der grösste Teil des Aethylalkohols wird abdestilliert, den Rest lässt man verdunsten. Der Rückstand wird auf Ton abgepresst und aus Alkohol umkristallisiert; die Aethoxyverbindung kristallisiert in filzigen weichen Nadeln vom Schmelzpunkt 115°, ist leicht löslich in Benzol, Aceton und Aether, wenig schwerer in Alkohol, Eisessig und in Benzin; wässerige Alkalien lösen nicht; konz. Schwefelsäure löst mit blauer Farbe, die bald schmutzig braun wird. Bromwasserstoff-Eisessig führt wieder zum Tetrabromcumaranderivat zurück.

I. 0,1572 g gaben 0,2077 g AgBr.
II. 0,1935 g gaben 0,2398 g CO_2 und 0,0482 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{11}Br_3O_2$:	Gefunden:	
Mgw. 426,96	I.	II.
C = 33,73	—	33,80
H = 2,60	—	2,79
Br = 56,18	56,23	—

Verseifung des 2, 5, 7-Tribrom-2-acetoxy-3-methylen-6-methylcumarans.[1])

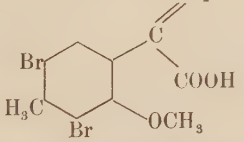
5, 7-Dibrom-3-methylen-6-methyl-2-ketocumaran.[2])



Dieses Ketocumaranderivat wurde schon von Fries dargestellt und beschrieben. Ich erhielt es durch Verseifung des ebenfalls von Fries dargestellten Acetoxycumaranderivates. Bei der Darstellung der Acetoxyverbindung darf man die Eisessiglösung nicht kochen, da sonst komplizierte Umsetzungen eintreten, so liess sich z. B. aus den erhaltenen Verbindungen direkt das Ketocumaran isolieren.

Das Acetoxycumaranderivat wird in Alkohol gelöst, mit Alkali versetzt und 5 Minuten aufgekocht. Nach dem Erkalten verdünnt man mit viel Wasser. Beim Ansäuern mit Salzsäure entsteht anfänglich nur eine geringe Trübung und erst allmählich scheidet sich ein fester Körper aus, der aus Benzin umkristallisiert wird. Die Identität der Verbindung mit der nach den Methoden von Fries dargestellten wurde bewiesen durch Ueberführung beider Präparate in den weiter unten beschriebenen Methyläther des Oxyphenylacrylsäurederivates und in den ebenfalls unten beschriebenen Methylorthosäurester vom Schmelzpunkt 97°.

α-[3,5-Dibrom-2-methoxy-4-methyl]phenylacrylsäure.



Das Ketocumaranderivat, das Lakton eines Oxyphenylacrylsäurederivates, wird in Alkohol gelöst, mit verdünnter Natronlauge versetzt und so lange erwärmt, bis dass vollständige Aufspaltung zur Säure stattgefunden hat. Eine

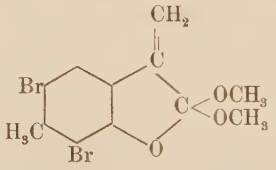
1) Fries, Annalen 372, 220.
2) Fries, Annalen 372, 220.

kleine Probe der Lösung darf beim Verdünnen mit Wasser keinen Niederschlag mehr geben. Alsdann versetzt man die Lösung unter kräftigem Schütteln mit Dimethylsulfat und lässt über Nacht stehen. Die alkalische Lösung wird mit konz. Salzsäure angesäuert, das sich ausscheidende Produkt nach dem Trocknen fein zerrieben und mit wässriger Soda geschüttelt. Darauf wird vom ungelösten unveränderten Lakton abfiltriert. Die Soda-Lösung wird mit Salzsäure angesäuert; der sich abscheidende, etwas harzige Niederschlag kristallisiert aus Benzin unter Zusatz von Tierkohle in feinen farblosen Nädelchen, die bei 119—120° schmelzen. Verdünnte Alkalien und wässriges Soda lösen leicht.

I. 0,1233 g gaben 0,1312 g AgBr.
II. 0,0967 g gaben 0,1036 g AgBr.
III. 0,1466 g gaben 0,2027 g CO_2 und 0,0372 g H_2O.

Berechnet iür $C_{11}Br_2H_{10}O_3$:		Gefunden:	
Mgw. 350,00	I.	II.	III.
C = 37,71	—	—	37,71
H = 2,88	—	—	2,84
Br = 45,69	45,28	45,59	—

5,7-Dibrom-3-methylen-6-methyl-2-dimethoxycumaran.



Das Ketocumaranderivat[1]) vom Schmelzpunkt 146° wird in Methylalkohol gelöst, mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt und 5 Minuten gekocht. Beim Erkalten kristallisiert der Orthosäureester in starken, langen farblosen Nadeln aus, die bei 97° schmelzen. Der Ester ist leicht löslich in Benzol, Benzin und Eisessig, schwerer in Methylalkohol; konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. Von verdünnten Alkalien wird der Ester nicht angegriffen.

I. 0,1171 g gaben 0,1204 g AgBr.
II. 0,1862 g gaben 0,2698 g CO_2 und 0,0550 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{12}Br_2O_3$:	Gefunden:	
Mgw. 364,01	I.	II.
C = 39,56	—	39,52
H = 3,32	—	3,30
Br = 43,93	43,76	—

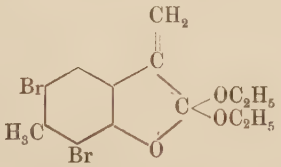
1) Fries, loc. cit.

Wird der Ester mit alkoholischer Salzsäure gekocht, so erleidet er wieder Spaltung in Keton und Alkohol. Auch eine mit Bromwasserstoff gesättigte Eisessiglösung spaltet den Ester schon in der Kälte. Eine kleine Probe des Esters wurde mit Bromwasserstoff-Eisessig versetzt und 12 Stunden stehen gelassen. Nach dem Verdunsten des Eisessigs wurde der Rückstand aus Benzin umkristallisiert. Farblose Nadeln, die bei 146° schmelzen.

0,0710 g gaben 0,0834 g AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_6Br_2O_2$:	Gefunden:
Mgw. 317,96	
Br = 50,30	50,00

5,7-Dibrom-3-methylen-6-methyl-2-diaethoxycumaran.



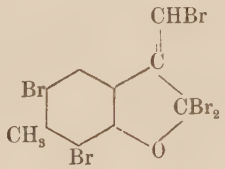
Das Ketocumaranderivat wird in absolutem Aethylalkohol gelöst, mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt und kurz aufgekocht. Der Diäthylester kristallisiert nach dem Erkalten in feinen weissen Nadeln aus und schmilzt bei 66—68°. Der Ester ist unbeständiger als der entsprechende Methylester; schon 96%iger Alkohol kann leicht Spaltung verursachen.

0,1156 g gaben 0,1106 g AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_{16}Br_2O_3$:	Gefunden:
Mgw. 392,04	
Br = 40,79	40,72

Einwirkung von Brom auf das Tetrabromid (140°.)

2, 2, 5, 7-Tetrabrom-3-brommethylen-6-methylcumaran.



Eine Lösung von 1 g des Tetrabromcumarans (Sp. 140°) in Chloroform wird mit 2 ccm Brom versetzt. Unter öfterem Umschütteln lässt man die Lösung 20 Stunden auf einem schwach siedenden Wasserbad stehen. Es entwickelt sich Bromwasserstoff. Beim Verdunsten des Lösungsmittels bleibt das Reaktionsprodukt kristallin zurück. Bei der Kristallisation aus Benzin erhält man glänzende, farblose, prismatische Kristalle, die bei 183—184° schmelzen. Aus Eisessig oder Alkohol kristallisiert das Pentabromid in glänzend schimmernden Blättchen. Eisessig löst mittelschwer, Benzin etwas schwerer; Alkohol löst schwer. Von Alkalien und kalter konz. Schwefelsäure wird die Verbindung nicht angegriffen.

I. 0,1202 g gaben 0,2091 g AgBr.
II. 0,1704 g gaben 0,1380 g CO_2 und 0,0144 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}Br_5H_5O$:	Gefunden:	
Mgw. 540,84	I.	II.
Br = 73,92	74,03	—
C = 22,19	—	22,09
H = 0,94	—	0,95

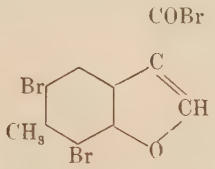
Zu derselben Pentabromverbindung gelangt man auch bei der Bromierung des weiter unten beschriebenen Tribromcumaranderivats vom Schmelzpunkt 145°.

III. Umwandlungsprodukte des 5, 7-Dibrom-3-dibrommethylen-6-methylcumarans.[1])

Das Tetrabromcumaranderivat vom Schmelzpunkt 179° zeigt ein eigentümliches Verhalten, worauf schon Fries hingewiesen hat. Gegen wässriges und alkoholisches Kali ist die Verbindung vollkommen beständig; in Benzin lässt sie sich stundenlang ohne Veränderung kochen; 1 g der Verbindung wurde mit 0,5 g Silberacetat 5 Stunden in Eisessig lebhaft am Rückflusskühler gekocht; es fand nur eine geringe Abscheidung von AgBr statt und aus der Lösung kristallisiert beim Erkalten das Cumaranderivat unverändert aus. In benzolischer Lösung erleidet es dagegen leicht Autoxydation unter Bildung eines Säurebromids.

1) Fries, loc. cit.

5,7-Dibrom-3-carbonsäurebromid-6-methyl-cumaron.



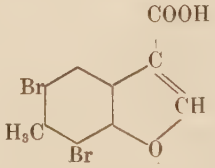
5 g des aus Benzin umkristallisierten Tetrabromproduktes werden 20 Minuten mit 50 ccm Benzol gekocht. Schon nach kurzem Kochen tritt deutliche Gelbfärbung ein. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich feine Kristalle der unveränderten Verbindung aus, die aber allmählich unter Rotfärbung und Entwickelung von Bromwasserstoff in Lösung gehen. Nach 24 stündigem Stehen wird das Lösungsmittel schnell abgedunstet; es scheidet sich ein teils fester, teils wenig verschmierter Rückstand ab, in dem sich gebromte Kresole am Geruch zu erkennen geben. Beim Anreiben mit Benzin-Benzol geht der ölige Rückstand in Lösung. Der ungelöst bleibende, schwach gelb-braun gefärbte Teil kristallisiert aus Benzin, unter Zusatz von Tierkohle, in farblosen, oft zu Büscheln angeordneten Nadeln, die bei 137—138° schmelzen. Benzol löst leicht; Alkohol und Eisessig sind als Kristallisationsflüssigkeiten nicht zu verwenden, da sie, wie unten beschrieben, auf das Säurebromid einwirken. In verdünnten Alkalien ist es unlöslich; konz. Schwefelsäure bewirkt, wie auch bei den unten beschriebenen Derivaten, keine Färbung.

Aus 5 g des Ausgangsproduktes erhielt ich durchschnittlich 0,6 g reines Säurebromid. Vorteilhafter ist es, die nach dem Aufkochen erkaltete benzolische Lösung zwei Stunden lang mit einem trockenen Luftstrom zu beschicken, und darauf das Lösungsmittel abzudunsten. Die Ausbeute wird erhöht, und das Reaktionsprodukt ist weniger verschmiert. Gibt man einen Tropfen des in Umsetzung befindlichen Reaktionsproduktes zu einer Jodkaliumlösung in Eisessig, so beobachtet man deutlich eine Ausscheidung von Jod. Auch beim Arbeiten mit trockenem Benzol und mehrere Tage im Vakuum über konz. Schwefelsäure getrocknetem Tetrabromprodukt unter sorgfältigem Ausschluss von Luft-Feuchtigkeit tritt Umwandlung ein.

I. 0,1431 g gaben 0,2034 g AgBr.
II. 0,1714 g gaben 0,1903 g CO_2 und 0,0206 g H_2O.
III. 0,1492 g gaben 0,1655 g CO_2 und 0,0193 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}Br_2H_5O_2$:		Gefunden:	
Mgw. 396,92	1.	II.	III.
C = 30,23	—	30,28	30,25
H = 1,27	—	1,35	1,45
Br = 60,44	60,49	—	—

5, 7-Dibrom-3-carbonsäure-6-methylcumaron.



Das nach der oben beschriebenen Reaktion erhaltene Säurebromid wird in Alkohol gelöst, mit verdünnter Natronlauge versetzt und einige Minuten gekocht. Die Lösung wird darauf mit viel Wasser verdünnt und die entstandene Säure mit Salzsäure ausgefällt. Der voluminöse, gallertartige Niederschlag wird scharf abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und nach dem Trocknen aus Eisessig umkristallisiert. Die Säure kristallisiert in farblosen, kleinen, derben Kristallen und schmilzt bei 272°. Sie ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in Eisessig, noch schwerer in Benzol und in Benzin. Wässrige Alkalien lösen leicht, Soda löst die Säure in fein gepulvertem Zustand bei kräftigem Schütteln.

I. 0,1447 g gaben 0,1625 g AgBr.
II. 0,1696 g gaben 0,2235 g CO_2 und 0,0289 g H_2O

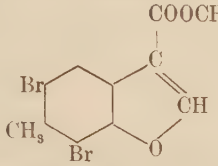
Berechnet für $C_{10}H_6Br_2O_3$:	Gefunden:	
Mgw. 333,97	I.	II.
C = 35,93	—	35,94
H = 1,81	—	1,91
Br = 47,88	47,79	—

Einfacher erhalte ich die Säure auf folgende Weise. Das Säurebromid wird kurze Zeit mit Eisessig gekocht. Dabei wird das Säurebromid durch das im Eisessig vorhandene Wasser verseift; beim Erkalten der Lösung kristallisiert die Säure in kleinen derben Kristallen aus. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt der nach den beiden Verfahren erhaltenen Säuren sind identisch.

Einwirkung von Methylalkohol, Aethylalkohol und Anilin auf das Säurebromid.

1.

5,7-Dibrom-3-carbonsäuremethylester-6-methylcumaron



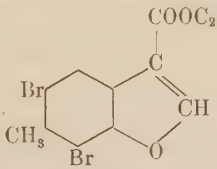
Wird das Säurebromid mit Methylalkohol gekocht, so tritt leicht unter Austritt von Bromwasserstoff Esterbildung ein. Nimmt man nur wenig Methylalkohol, so scheidet sich der Methylester schon in der Siedehitze kristallinisch aus. Er wird durch weiteren Zusatz von Methylalkohol wieder gelöst und kristallisiert beim Erkalten in farblosen, langen, seideglänzenden Nadeln. Er schmilzt bei 154°; ist gut zu kristallisieren aus Methylalkohol und aus Benzin. (Bei der Kristallisation aus Benzin erhielt ich einmal prächtig schimmernde Blättchen). Gegen verdünnte Alkalien ist der Ester beständig. Beim Kochen mit alkoholischem Kali tritt Verseifung zu der oben beschriebenen Säure (Schmelzp. 272°) ein.

0,1760 g gaben 0,1910 g AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_8Br_2O_3$:	Gefunden:
Mgw. 347,98	
Br = 45,96	46,18

2.

5, 7-Dibrom-3-carbonsäureäthylester-6-methylcumaron.



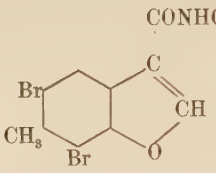
Der Aethylester bildet sich beim Kochen des Säurebromids mit Aethylalkohol. Beim Erkalten der Lösung kristallisiert der Ester in kleinen, prismatischen Kristallen aus. Er schmilzt bei 122—123°.

0,0550 g gaben 0,0572 g AgBr.

Berechnet für $C_{12}Br_2H_{10}O_3$:	Gefunden:
Mgw. 362,00	
Br = 44,18	44,26

3.

5,7-Dibrom-3-carbonsäureanilid-6-methylcumaron.

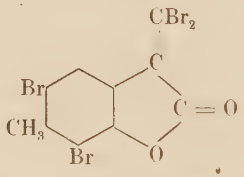


Versetzt man 1 g des bei 137—138° schmelzenden Säurebromids mit 5 ccm Anilin, so tritt augenblicklich unter starker Wärmeentwickelung Reaktion ein, die durch kurzes Erwärmen im siedenden Wasserbad beendet wird. Das Reaktionsgemisch wird mit Eisessig versetzt, darauf wird das entstandene Säureamid mit Wasser ausgefällt. Aus Alkohol oder aus Eisessig kristallisiert das Amid in farblosen, glänzenden, weichen Nadeln, die bei 210° schmelzen. Benzin löst sehr schwer.

0,1399 g gaben 0,1284 g AgBr.

Berechnet für $C_{16}Br_2H_{11}O_2N$:	Gefunden:
Mgw. 409,01	
Br = 39,10	39,06

5,7-Dibrom-3-dibrommethylen-6-methyl-2-ketocumaran.



5 g der rohen, gut getrockneten Tetrabromverbindung vom Schmelzpunkt 179° werden in 50 ccm Chloroform gelöst und warm mit 5 ccm Brom versetzt. Unter öfterem Umschütteln erwärmt man die Lösung in einem mit kurzem Steigrohr versehenen Erlenmeyerkölbchen 20 Stunden auf einem schwach siedenden Wasserbad. Die Reaktion verläuft unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Beim Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein Rückstand, der aus Eisessig oder Benzin umkristallisiert wird. Die Verbindung kristallisiert in glänzend schimmernden, schwach gelben

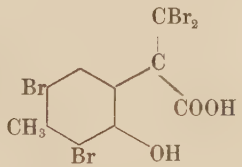
Blättchen und schmilzt bei 187—188°. Eisessig und Benzin sind gute Kristallisationsmittel; Eisessig löst leichter, Benzin etwas schwerer; Alkohol löst sehr schwer.

I. 0,1316 g gaben 0,2074 g AgBr.
II. 0,1707 g gaben 0,1584 g CO_2 und 0,0145 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_4Br_4O_2$:	Gefunden:	
Mgw. 475,87	I.	II.
C = 25,22	—	25,31
H = 0,85	—	0,95
Br = 67,21	67,07	—

Gegen verdünnte Alkalien ist die Verbindung in der Kälte beständig.

α-[3,5-Dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]-dibrom-acrylsäure.

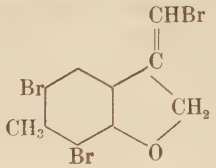


Das oben beschriebene Dibromketocumaran vom Schmelzpunkt 187—188° wird mit alkoholischem Kali versetzt und einige Minuten aufgekocht, wobei vollkommene Lösung eintritt. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt und kalt mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Das sich anfänglich ölig ausscheidende Verseifungsprodukt wird im Laufe eines Tages fest und wird aus viel Benzin umkristallisiert. Die Säure kristallisiert in kleinen, farblosen Kristallen; bei schnellem Erhitzen tritt bei 145—150° plötzlich eine lebhafte Kohlendioxyd-Entwickelung ein. Die Masse erstarrt darauf sofort wieder, um dann bei 180° zu schmelzen. Eisessig und Alkohol lösen sehr leicht; Benzin löst schwer. In verdünnten Alkalien und in Soda ist die Verbindung leicht löslich.

0,1160 g gaben 0,1734 g AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_6Br_4O_3$:	Gefunden:
Mgw. 493,89	
Br = 64,76	63,61

5,7-Dibrom-3-brommethylen-6-methylcumaran.[1])



Diese Verbindung ist schon von v. Baeyer und Seuffert beschrieben worden; sie wurde aus dem Tetrabromcumaranderivat (Sp. 179°) durch Reduktion mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure dargestellt. Ich wiederholte die Reduktion nach der von den beiden Autoren gegebenen Vorschrift; doch benutzte ich als Lösungsmittel ein Gemisch aus 2 Teilen Aether und 1 Teil Alkohol. v. Baeyer und Seuffert geben den Schmelzpunkt der aus Eisessig umkristallisierten Verbindung auf 146-147° an. Trotz wiederholt ausgeführter Reduktionen gelang es mir nicht, ein Produkt von konstantem Schmelzpunkt zu erhalten. Der Schmelzpunkt schwankte zwischen 120—145°, doch schmolzen sämtliche Proben nach dem Erstarren bei 157°, wodurch die Annahme wohl berechtigt ist, dass dem Produkt immer schon geringe Mengen der unten beschriebenen isomeren Verbindung beigemengt sind. Konz. Schwefelsäure gibt keine Färbung.

I. Aus Eisessig kristallisiert; Schmelzpunkt 140°. 0,1696 g gaben 0,2506 g AgBr.

II. Aus Benzin kristallisiert; Schmelzpunkt 145°; nach etwa 4 stündigem Erhitzen auf 90° im Vakuum Schmelzpunkt 140°. 0,1400 g gaben 0,2064 g AgBr.

III. Substanz wie bei II. 0,1492 g gaben 0,1655 g CO_2 und 0,0193 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_7Br_3O$:	Gefunden:		
Mgw. 382,93	I.	II.	III.
C = 31,34	—	—	31,34
H = 1,84	—	—	1,85
Br = 62,64	62,88	62,74	—

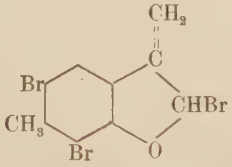
Das Tribromid schliesst sich in seinem Verhalten eng an an das Tetrabromcumaranderivat, aus dem es durch Reduktion dargestellt wurde. Es ist, wie dieses, verhältnismässig wenig reaktionsfähig. Beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt oder beim Versetzen seiner kochenden Eisessiglösung mit Bromwasserstoff erleidet es eine ähnliche Umlagerung, wie die beim Tetrabromid beobachtete.

1) v. Baeyer und Seuffert, loc. cit.

Wird das Tribromid in Chloroformlösung auf schwach siedendem Wasserbad bromiert, so erhält man das oben beschriebene Pentabromid vom Schmelzpunkt 183—184°. Seine Bildung ist leicht erklärlich. (Siehe den theor. Teil).

IV. 2, 5, 7-Tribrom-3-methylen-6-methylcumaran und Umwandlungsprodukte.

2, 5, 7-Tribrom-3-methylen-6-methylcumaran.



Das oben beschriebene Reduktionsprodukt, das Tibromcumaranderivat vom Schmelzpunkt 145°, wird im Reagenzrohr im Schwefelsäurebad bis zur Schmelze erhitzt, wobei es sich in ein Isomeres umlagert. Beim Erkalten erstarrt die Schmelze. Sie wird fein zerrieben und aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Das Tribromid kristallisiert in weissen, seideglänzenden Nadeln und schmilzt bei 157°. Es ist gut zu kristallisieren aus Eisessig und Benzin; Alkohol löst schwer. Von Alkalien und kalter konz. Schwefelsäure wird es nicht angegriffen. Die Ausbeute ist beinahe quantitativ.

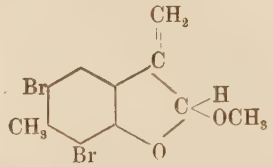
Vorteilhafter ist die folgende Darstellungsweise: 5 g des Reduktionsproduktes, (man kann zu dieser Umlagerung das rohe Reduktionsprodukt, das man beim Abdunsten der ätherisch-alkoholischen Lösung erhält, benutzen) werden in 50 ccm Eisessig gelöst, mit 2 ccm Bromwasserstoff-Eisessig versetzt, und kurz aufgekocht. Augenblicklich bildet sich die dem Reduktionsprodukt isomere Verbindung, die oft schon, da sie schwerer löslich ist als jene, in der Wärme auskristallisiert.

I. 0,1376 g gaben 0,2020 g AgBr.
II. 0,1726 g gaben 0,1978 g CO_2 und 0,0292 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_7Br_3O$:	Gefunden:	
Mgw. 382,93	I.	II.
C = 31,34	—	31,26
H = 1,84	—	1,89
Br = 62,64	62,47	—

Einwirkung von Methylalkohol, Aethylalkohol, Anilin und Silberacetat.

1. 5, 7-Dibrom-2-methoxy-3-methylen-6-methyl-cumaran.

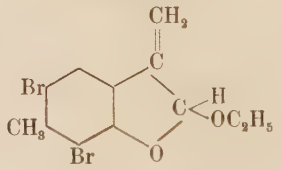


Ein Teil des Tribromcumaranderivates wird mit 100 Teilen Methylalkohol unter Druck 4 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt. Beim Abdunsten des Methylalkohols scheidet sich die Methoxyverbindung kristallinisch ab. Zur Analyse wurde sie aus Methylalkohol umkristallisiert. Sie kristallisiert in farblosen, zu Büscheln angeordneten Nadeln und schmilzt bei 101°. Benzin und Eisessig lösen leicht; gegen wässrige Alkalien ist sie beständig; kalte konz. Schwefelsäure bewirkt augenblicklich eine tiefblaue Färbung der einzelnen Kristallteilchen. Bromwasserstoff-Eisessig bildet in der Kälte das Tribromcumaranderivat, aus der die Methoxyverbindung dargestellt wurde, zurück.

I. 0,1313 g gaben 0,1483 g AgBr.
II. 0,1400 g gaben 0,2030 g CO_2 und 0,0385 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{10}Br_2O_2$:	Gefunden:	
Mgw. 334,00	I.	II.
C = 39,52	—	39,55
H = 3,02	—	3,08
Br = 47,88	48,07	—

2. 5, 7-Dibrom-2-aethoxy-3-methylen-6-methyl-cumaran.



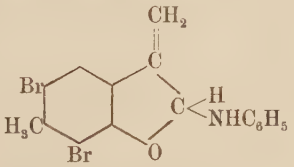
Eine Lösung von 1 Teil der Tribromcumaranverbindung wird in 80 Teilen absolutem Aethylalkohol unter Druck 4 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt. Der Aethylalkohol wird darauf abgedunstet und die zurückbleibende feste Masse

wird auf Ton abgepresst. Dann löst man die entstandene Aethoxyverbindung in Alkohol. Beim Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sich die Verbindung an den Wänden des Gefässes ab; zur Reinigung wird sie einige Male mit Alkohol angerieben. Sie schmilzt bei 65—66° und gibt mit konz. Schwefelsäure eine blau-violette Färbung; Bromwasserstoff-Eisessig bildet das Ausgangsmaterial zurück.

0,1455 g gaben 0,1572 g AgBr.

Berechnet für $C_{12}H_{12}Br_2O_2$:	Gefunden:
Mgw. 348,02	
Br = 45,95	45,98

3. 5,7-Dibrom-2-anilido-3-methylen-6-methylcumaran.

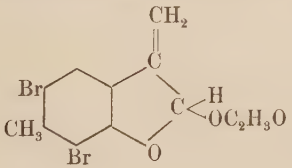


Eine Eisessiglösung des Tribromcumaranderivates wird mit überschüssigem Anilin 5 Minuten aufgekocht, wobei geringe Gelbfärbung eintritt. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser ausgefällt, abgesaugt und nach dem Trocknen aus Benzin oder Eisessig umkristallisiert. Das Anilid kristallisiert in derben farblosen Kristallen und schmilzt bei 143—144°. Kalte konz. Schwefelsäure bewirkt keine Färbung; beim Erwärmen tritt jedoch die den Derivaten dieser Reihe charakteristische tiefblaue Farbe ein.

I. 0,1590 g gaben 0,1508 g AgBr.
II. 0,3350 g gaben bei 20° und 742,2 mm 11,25 ccm N.

Berechnet für $C_{16}H_{13}Br_2ON$:	Gefunden:	
Mgw. 395,03	I.	II.
Br = 40,48	40,36	—
N = 3,55	—	3,74

4. 5,7-Dibrom-2-acetoxy-3-methylen-6-methylcumaran.

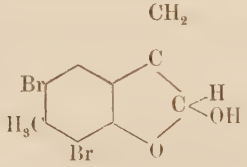


Versetzt man eine Eisessiglösung des Tribromcumaranderivates mit einem geringen Ueberschuss von Silberacetat in Eisessig, so tritt augenblicklich unter Abscheidung von Silberbromid Umsetzung ein. 5 g des Cumarans werden in Eisessig gelöst und heiss mit einer Lösung von 2,75 g (theoretisch 2,20) Silberacetat in Eisessig versetzt und kräftig umgeschüttelt. Vom ausgefallenen Silberbromid wird abfiltriert und das erkaltete Filtrat wird in viel Wasser gegossen. Die Acetoxyverbindung scheidet sich sofort ab und ballt sich nach einigen Stunden zusammen. Nach dem Absaugen und Trocknen wird das Produkt zweimal aus Benzin umkristallisiert, wobei die gleichzeitig entstandene isomere Verbindung in der Mutterlauge zurückbleibt. Das reine Acetoxyderivat kristallisiert in Nädelchen, die bei 131—132° schmelzen; es ist leicht löslich in Eisessig, schwerer in Benzin, noch schwerer in Alkohol. Mit konz. Schwefelsäure färben sich die einzelnen Kristallteilchen tief violett. Bromwasserstoff-Eisessig führt wieder zum Tribromcumaranderivat zurück.

0,1270 g gaben 0,1317 g AgBr.

Berechnet für $C_{12}H_{10}Br_2O_3$:	Gefunden:
Mgw. 362,00	
Br = 44,18	44,13

5, 7-Dibrom-2-oxy-3-methylen-6-methylcumaron.



Dieser Alkohol wird durch Verseifung der oben beschriebenen Acetoxyverbindung dargestellt. 1 g der Acetoxyverbindung wird in 30 ccm Alkohol gelöst, mit 2 ccm 30%iger Kalilauge versetzt, wobei deutlich Gelbfärbung eintritt, und 5 Minuten gekocht. Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt und der entstandene Alkohol mit Wasser ausgefällt. Das sich zuerst milchig ausscheidende Verseifungsprodukt ballt sich nach kurzer Zeit zusammen. Es wird abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. In Alkohol und Eisessig ist es sehr leicht löslich, schwerer in Benzol, sehr schwer in Benzin. Zur Analyse wurde der Alkohol in Benzol

gelöst, darauf mit Benzin bis zur Trübung versetzt und nochmals aufgekocht. Beim Erkalten scheidet sich der Alkohol in weichen filzigen Sternchen ab. Er schmilzt bei 151°, ist unlöslich in Alkali und gibt mit konz. Schwefelsäure die charakteristische tief violette Färbung.

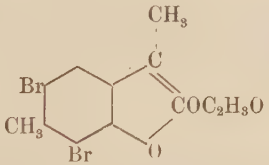
I. 0,1428 g gaben 0,1672 g AgBr.
II. 0,0594 g gaben 0,0820 g CO_2 und 0,0145 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}Br_2H_8O_2$:	Gefunden:	
Mgw. 319,98	I.	II.
C = 37,50	—	37,65
H = 2,52	—	2,73
Br = 49,98	49,83	—

Mit Bromwasserstoff-Eisessig versetzt, wird die Hydroxylgruppe unter Rückbildung des Tribromcumaranderivates vom Schmelzpunkt 157°, aus dem die Acetoxyverbindung dargestellt wurde, gegen Brom ausgetauscht.

Bei der Acetylierung des Alkohols mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure erhält man die Acetoxyverbindung zurück, aus der der Alkohol durch Verseifung gewonnen wurde.

5, 7-Dibrom-2-acetoxy-3-methyl-6-methylcumaron.



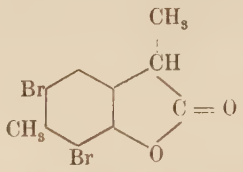
Bei der Einwirkung von Silberacetat auf die Tribromverbindung (Sp. 157°) entsteht neben der oben beschriebenen Acetoxyverbindung dieses zweite isomere Acetat.

Bei der Kristallisation des Reaktionsproduktes aus Benzin bleibt es in der Mutterlauge zurück. Der beim Verdunsten der Mutterlauge erhaltene Rückstand wird aus Aethylalkohol umkristallisiert. Die Verbindung kristallisiert in glänzenden Blättchen und schmilzt bei 104°. Konz. Schwefelsäure färbt die einzelnen Kristallblättchen mit tiefblauer Farbe.

0,1246 g gaben 0,1296 g AgBr.

Berechnet für $C_{12}H_{10}Br_2O_2$:	Gefunden:
Mgw. 362,00	
Br = 44.18	44,26

5, 7-Dibrom-3-methyl-6-methyl-2-ketocumaran.



Bei der Verseifung der oben beschriebenen Acetoxyverbindung lagert sich der primär entstehende Alkohol in das Ketocumaranderivat, das Lakton der α-[3, 5-Dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]-propionsäure, um.

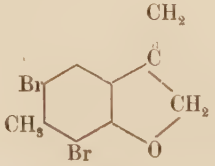
Die Acetoxyverbindung vom Schmelzpunkt 104° wird in Alkohol gelöst, mit Alkali versetzt und kurze Zeit aufgekocht, Die Lösung wird mit Wasser verdünnt und die Säure mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Bei der Kristallisation aus Eisessig erhält man weiche, zu Sternchen angeordnete Kristalle. die bei 225° anfangen zu sintern und bei 251° schmelzen.

0,0986 g gaben 0,1161 g AgBr.

Berechnet für $C_{10}Br_2H_8O_2$:	Gefunden:
Mgw. 319,98	
Br = 49,98	50,10

Reduktion des Tribromcumaranderivates.

5, 7-Dibrom-3-methylen-6-methylcumaran.



Wird das Tribromcumaranderivat mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure reduziert, so wird ein Bromatom durch Wasserstoff ersetzt.

Die Reduktion wird in der gleichen Weise ausgeführt wie die oben beschriebene Reduktion des Tetrabromcumarans (179°), doch benutzt man vorteilhaft eine reine ätherische Lösung. Nach dem Abdunsten des Aethers erhält man das Reduktionsprodukt als feste kristallinische Masse. Zur Reinigung wird es in Aethylalkohol gelöst und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Darauf gibt man Tierkohle hinzu, kocht kurze Zeit auf und filtriert. Beim Er-

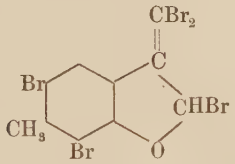
kalten kristallisiert die Verbindung in farblosen, langen Nadeln aus, die bei 74° schmelzen.

Die meisten organischen Lösungsmittel lösen leicht, Methyl- und Aethylalkohol etwas schwerer. Kalte konz. Schwefelsäure löst die Verbindung unter geringer Gelbfärbung, die beim schwachen Erwärmen über rosa-rot intensiv blau wird. Von wässrigen Alkalien wird sie nicht angegriffen. Mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure im Ueberschuss tritt keine weitere Reduktion ein.

I. 0,1124 g gaben 0,1386 g AgBr.
II. 0,1176 g gaben 0,1718 g CO_2 und 0,0305 g H_2O.
III. 0,1228 g gaben 0,1775 g CO_2 und 0,0286 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_8Br_2O$:	Gefunden:		
Mgw. 303,98	I.	II.	III.
C = 39,48	—	39,84	39,42
H = 2,65	—	2,90	2,61
Br = 52,61	52,48	—	—

2, 5, 7-Dibrom-3-dibrommethylen-6-methylcumaran.



Eine Lösung von 1 g der Tribromcumaranverbindung wird in Chloroform mit 2 ccm Brom 20 Stunden unter häufigem Umschütteln auf schwach siedendem Wasserbad erhitzt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Benzin umkristallisiert. Das Bromid kristallisiert in sternförmig angeordneten, farblosen weichen Nädelchen und schmilzt bei 169—170°. Benzin und Eisessig sind gute Kristallisationsmittel.

I. 0,1304 g gaben 0,2261 g AgBr.
II. 0,1615 g gaben 0,1330 g CO_2 und 0,0156 g H_2O
III. 0,1822 g gaben 0,1496 g CO_2 und 0,0160 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_5Br_5O$:	Gefunden:		
Mgw. 540,84	I.	II.	III.
	C = 22,19	22,46	22,39
	H = 0,94	1,08	0,98
	Br = 73,92	73,79	—

B. Verbindungen, die vom 1^1-Methyl-2-oxystyrol ausgehend erhalten wurden.

Darstellung des 1^1-Methyl-2-oxystyrols.[1])

(o-Oxyphenylpropen; o-Oxyisopropenylbenzol).

Wird das o-Oxyphenylpropenol bei gewöhnlichem Druck destilliert, so geht es unter Wasserabspaltung in das o-Oxyphenylpropen über.

Das o-Oxyphenylpropenol wurde nach einer Patentvorschrift von Höring und Baum[1]) aus dem Natriumsalz des Salicylsäuremethylesters und Magnesiumjodmethyl dargestellt.

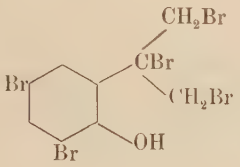
Zu 2,3 g Natrium, die in 40 g Toluol fein verteilt sind, fügt man 15 g Salicylsäuremethylester; die Reaktion, die anfänglich von selbst eintritt, bringt man durch Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende. Zugleich bereitet man sich eine Grignardsche Lösung von 4,88 g Magnesium in 28,4 g Jodmethyl und Aether. Diese Lösung lässt man unter Kühlung zu der toluolischen Suspension ganz allmählich zufliessen und schüttelt gut um. Anfänglich tritt eine stärkere Abscheidung ein, die gegen Ende der Reaktion wieder schwächer wird. Nach beendigtem Zusatz der Grignardschen Lösung lässt man unter wiederholtem Schütteln 2 Stunden stehen. Alsdann versetzt man das Reaktionsprodukt mit verdünnter Essigsäure bis zur sauren Reaktion (beim ersten Zusatz gut kühlen), trennt die beiden sich bildenden Schichten und zieht die Toluol-Ätherlösung, die man noch mit wenig Wasser ausschüttelt, mit einer 5% Kalilauge aus. Um beigemengten unveränderten Ester zu verseifen, wird die alkalische Lösung 20 Minuten auf dem Wasserbad nicht zu stark erwärmt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird das entstandene Oxyphenylpropenol durch Einleiten von Kohlendioxyd ausgefällt. Das ausgefällte Oel wird mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Der Aether wird abdestilliert; darauf wird der Alkohol bei gewöhnlichem Druck destilliert und geht unter Wasserabspaltung in das o-Oxyphenylpropen über, das bei 197—205° siedet.

---

1) Höring u. Baum, Deutsches Patent 208886 u. 208962; C. 1909; 1522. Béhal u. Tiffeneau C. 1908 I 1625; Fries u. Volk, Annalen 379, 90.

I. Pentabromorthooxyisopropylbenzol und Umwandlungsprodukte.

3, 5, 7, 8, 9-Pentabrom-2-oxy-1-isopropylbenzol[1])

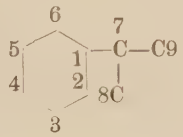


Dieses Pentabrompseudobromid erhält man durch erschöpfende Bromierung des o-Oxyphenylpropenols oder des o-Oxyphenylpropens in Chloroformlösung, wobei man auf dem Wasserbad schwach erwärmt. Die Bromierung des Oxyphenylpropens ist vorteilhafter.

In einem mit Tropftrichter und Rückflusskühler versehenen Kolben werden 5 g des nach der Grignardschen Reaktion erhaltenen o-Oxyphenylpropens in 25 ccm Chloroform gelöst und unter guter Kühlung nach und nach mit 10 ccm Brom versetzt. Ist alles Brom zugegeben, so erwärmt man etwa 8 Stunden auf einem 50° warmen Wasserbade. Dann wird das Chloroform und überschüssiges Brom in einer grossen, flachen Porzellanschale möglichst rasch abgedunstet. Das zurückbleibende Bromierungsprodukt wird mehrere Male mit Benzin angerieben, dann scharf abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus viel Benzin umkristallisiert. Das Pseudobromid kristallisiert in farblosen, glänzenden prismatischen Kristallen und schmilzt bei 126°; es ist leicht löslich in Aether, Aceton und Benzol; Alkohol löst unter Rotfärbung (Abspaltung von Bromwasserstoff und Bildung eines unbeständigen o-Methylenchinons). Eisessig löst etwas schwerer; Benzin löst schwer.

---

1) Die Bezifferung erfolgt nach folgendem Schema:

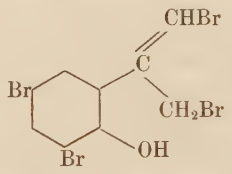


I. 0,1265 g gaben 0,2234 g AgBr
II. 0,1704 g gaben 0,1269 g CO_2 und 0,0202 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_7Br_5O$.		Gefunden:
Mgw. 530,85	I.	II.
C = 20,34		20,31
H = 1,33		1,67
Br = 75,31	75,15	

Das Pseudobromid zeigt alle Reaktionen des Hexabrompseudobromids des Thymols. Auch alle unten beschriebenen Derivate dieses Pseudobromids schliessen sich eng an an die Derivate des Thymolpseudobromids, sowohl in ihrer Darstellungsweise als auch in ihren Eigenschaften.

3, 5, 8, 9-Tetrabrom-2-oxy-1-isopropenylbenzol.



Diese Verbindung wird aus dem Pseudobromid durch Abspaltung von Bromwasserstoff erhalten.

10 g des Pentabrompseudobromids werden in 50 ccm Aceton gelöst und mit 20 ccm Wasser tropfenweise unter Umschütteln versetzt. Sofort tritt eine schwache Rotfärbung ein, die aber auf weiteren Zusatz von 10 ccm Wasser wieder verschwindet. Man lässt die Flüssigkeit 5 Minuten stehen und giesst dann in viel Wasser. Die zuerst ölig ausfallende Verbindung wird bald fest und wird nach dem Trocknen aus Benzin umkristallisiert. Das Tetrabromderivat kristallisiert in farblosen, derben, glitzernden Kristallen vom Schmelzpunkt 110—112°. Benzol, Alkohol, Aceton, Aether und Eisessig lösen leicht; Benzin löst ziemlich schwer.

I. 0,1155 g gaben 0,1926 g AgBr.
II. 0,1560 g gaben 0,1362 g CO_2 und 0,0192 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_8Br_4O$		Gefunden:
Mgw. 449,85	I.	II.
C = 24,01		23,81
H = 1,34		1,38
Br = 71,09	70,97	

Verdünnte Natronlauge löst leicht, doch scheidet sich bald aus der Lösung das unten beschriebene Cumaranderivat (Schmelzpunkt 140°) ab.

Konz. Schwefelsäure bewirkt keine Färbung. Zum gleichen Tetrabromid gelangt man auch, wenn man eine Lösung des Pseudobromids in Eisessig mit festem Natriumacetat bis zum Verschwinden der Rotfärbung schüttelt.

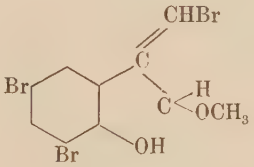
Acetylverbindung. Dargestellt mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure. Aus Petroläther umkristallisiert, erhält man grosse, farblose, prismatische Kristalle, die bei 102° schmelzen.

0,1256 g gaben 0,1916 g AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_8Br_4O_2$:	Gefunden:
Mgw. 491,90	
Br = 65,02	64,92

Einwirkung von Methylalkohol, Anilin und Silberacetat auf 3, 5, 8, 9-Tetrabrom-2-oxy-1-isopropenylbenzol.

1. 3, 5, 8-Tribrom-2-oxy-9-methoxy-1-isopropenylbenzol.



Eine Lösung von einem Teil des Tetrabromids in 40 Teilen Methylalkohol wird 5 Stunden unter Druck im siedenden Wasserbad erhitzt. Der grösste Teil des Alkohols wird abdestilliert, während man den letzten Teil abdunstet, wobei sich die Methoxyverbindung zuerst ölig abscheidet; sie erstarrt jedoch bald, wird mit Benzin angerieben, auf Ton abgepresst und mit verdünnter Natronlauge geschüttelt. Die Methoxyverbindung geht hierbei in Lösung, während die gleichzeitig entstandene, unten beschriebene Methoxyverbindung des Cumarans (Schmelzpunkt 72°) ungelöst bleibt. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und das sich abscheidende Produkt aus Petroläther umkristallisiert. Die Methoxyverbindung kristalliert in langen, farblosen Nädelchen und schmilzt bei 81°, ist sehr leicht löslich in Eisessig und Alkohol; Benzin löst leicht, Petroläther etwas schwerer.

I. 0,1050 g gaben 0,1477 g AgBr.
II. 0,1073 g gaben 0,1180 g CO_2 und 0,0226 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_9Br_3O_2$:	Gefunden:	
Mgw. 400,95	I.	II.
C = 29,93		29,99
H = 2,26		2,36
Br = 59,83	59,86	

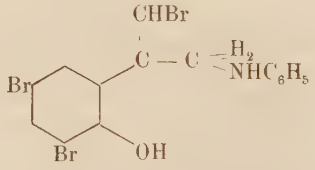
Wässerige Alkalien lösen unverändert. Kalte konz. Schwefelsäure bewirkt eine langsam auftretende schwache Violettfärbung, die nach Verlauf eines Tages schmutzig braun wird. Diese Färbung ist für alle Derivate dieser Reihe charakteristisch. Bromwasserstoff-Eisessig führt zur Tetrabromverbindung unter Ersatz der Methoxygruppe durch Brom zurück.

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure dargestellt. Aus Petroläther kristallisiert die Verbindung in schieferförmig übereinander geschobenen Täfelchen. Sie schmilzt bei 95—96°.

0,1215 g gaben 0,1544 g AgBr.

Berechnet für $C_{12}H_{11}Br_3O_3$:	Gefunden:
Mgw. 442,96	
Br = 54,15	54,08

2. 3, 5, 8-Tribrom-2-oxy-9-anilido-1-isopropenylbenzol.



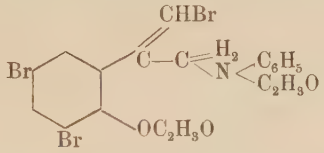
Die fein gepulverte Tetrabromverbindung wird in überschüssigem Anilin gelöst und 5 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt. Darauf versetzt man mit Eisessig im Ueberschuss und giesst nach dem Erkalten in Wasser. Das sich in Flocken abscheidende Anilid wird abgesaugt, getrocknet und aus Eisessig umkristallisiert. Es kristallisiert in sternförmig angeordneten weissen Nädelchen und schmilzt bei 131°. Benzin und Eisessig sind gute Kristallisationsmittel.

0,1107 g gaben 0,1344 g AgBr.

Berechnet für $C_{15}H_{12}Br_3ON$:	Gefunden:
Mgw. 461,98	
Br = 51,92	51,67

Verdünnte Alkalien lösen unverändert. Konz. Schwefelsäure löst farblos, auch in der Wärme bleibt die Lösung farblos.

3, 5, 8-Tribrom-2-acetoxy-9-acetanilido-1-isopropenylbenzol.

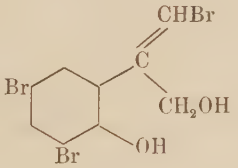


Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird sowohl die Hydroxylgruppe als auch die Anilidogruppe acetyliert. Das Acetanilid kristallisiert aus Benzin in hübschen, starken Nädelchen; Schmelzpunkt 154°; es ist leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol, noch schwerer in Benzin.

0,1486 g gaben 0,1534 g AgBr.

Berechnet für $C_{19}H_{16}Br_3O_3N$:	Gefunden:
Mgw. 546,01	
Br = 43,93	43,93

3. 3, 5, 8-Tribrom-2, 9-dioxy-1-isopropenylbenzol.



Bei der Einwirkung von Silberacetat auf das Tetrabromisopropenylbenzol wurde das primär entstehende Acetoxyderivat nicht isoliert; es wurde sofort zum Alkohol verseift, um hierdurch eine Trennung von dem bei der Reaktion zugleich entstehenden Tribromcumaranderivat (Sp. 140°, siehe weiter unten) herbeizuführen.

Eine siedendheisse Lösung von 2 g des Tetrabromids in Eisessig giesst man zu einer heissen Lösung von 0,9 g Silber-

acetat (theoretisch 0,75 g) in Eisessig. Augenblicklich tritt eine Abscheidung von Silberbromid ein, von dem man nach kurzem Umschütteln abfiltriert. Die erkaltete Lösung wird in Wasser gegossen, und der sich abscheidende Niederschlag, der sich in einigen Stunden zusammenballt, abgesaugt. Schüttelt man den Niederschlag kräftig mit verdünnter Natronlauge, so geht der grösste Teil in Lösung. Vom Ungelösten wird abfiltriert und die Lösung, um die Verseifung der entstandenen Acetylverbindung zu vervollständigen, kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Ansäuern mit Salzsäure scheidet sich der Alkohol in Flocken ab. Aus viel Benzin kristallisiert er in federartig angeordneten weichen Nädelchen, die bei 130° schmelzen. Alkohol, Eisessig und Benzol lösen leicht; Benzin löst schwer.

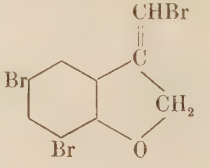
I. 0,1193 g gaben 0,1724 g AgBr.
II. 0,1070 g gaben 0,1557 g AgBr.
III. 0,1340 g gaben 0,1374 g CO_2 und 0,0231 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_7Br_3O_2$:		Gefunden:	
Mgw. 386,93	I.	II.	III
C = 27,91			27,97
H = 1,82			1,93
Br = 62,00	61,50	61,93	

In verdünnten Alkalien ist der Alkohol unverändert löslich. Konz. Schwefelsäure verursacht die dieser Reihe charakteristische Violettfärbung. Bromwasserstoff - Eisessig bildet das Tetrabromisopropenylbenzol zurück.

Der bei der Darstellung des Alkohols in verdünnter Natronlauge unlösliche Teil ist identisch mit dem bei 140° schmelzenden Cumaranderivat (siehe die folgende Verbindung). Seine Bildung erklärt sich dadurch, dass Silberacetat zugleich Bromwasserstoff abspaltend wirkt. Der Schmelzpunkt lag jedoch immer 2—3° höher als der des unten beschriebenen Derivats, doch erleiden beide Verbindungen beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt oder mit Bromwasserstoff in heisser Eisessiglösung dieselbe Umlagerung in eine isomere Verbindung.

5, 7-Dibrom-3-brommethylen-cumaran.



Wird die alkoholische Lösung des Tetrabromisopropenylbenzols mit wässrigem Alkali versetzt, so entsteht unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Ringschluss dieses Cumaranderivat.

1 Teil der Tetrabromverbindung wird in 8 Teilen Alkohol gelöst und kalt mit einer konz. wässrigen Lösung von 0,2 g Kali (theor. 0,125 g) versetzt. Das Cumaranderivat fällt augenblicklich in feinen weissen Nadeln aus, die scharf abgesaugt, mit viel Wasser und zuletzt mit Alkohol ausgewaschen werden. Zur Weiterverarbeitung ist das so gewonnene Produkt unmittelbar zu benutzen. Es ist leicht löslich in Benzol, etwas schwerer in Eisessig und Alkohol, noch schwerer in Benzin. Zur Analyse wurde aus Benzin umkristallisiert; man erhält feine, weisse, weiche Nadeln, die bei 140° schmelzen; nach dem Erstarren schmilzt der Schmelzfluss bei 124°.

I. 0,1186 g gaben 0,1814 g AgBr.
II. 0,1630 g gaben 0,1748 g CO_2 und 0,0204 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_5Br_3O$:	Gefunden:	
Mgw. 368,92	I.	II.
C = 29,27		29,25
H = 1,37		1,40
Br = 65,02	65,09	

In kalter konz. Schwefelsäure ist die Verbindung unlöslich, beim Erwärmen färbt sie sich schwach rosa. Wird ihre Eisessiglösung mit Silberacetat gekocht, so tritt keine Ausscheidung von Silberbromid ein. Mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure lässt sich die Verbindung nicht reduzieren.

Das Tribromcumaranderivat schliesst sich in seinem Verhalten eng an an das oben beschriebene Methyltribromcumaranderivat der Thymolreihe, das durch Reduktion aus dem Methyltetrabromcumaran erhalten wurde. So erleidet es beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt oder mit Bromwasserstoff in Eisessiglösung eine Umlagerung zu einer isomeren reaktionsfähigen Verbindung.

Verbindung $C_6Br_4H_4O$.

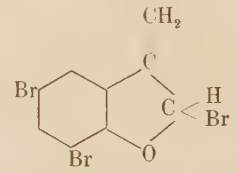
Eine Lösung des Tribromcumaranderivats in Chloroform wird warm mit Brom versetzt. Unter Aufbrausen findet schwache Bromwasserstoffentwickelung statt. Die Lösung wird noch 5 Minuten schwach erwärmt; darauf wird das Lösungsmittel abgedunstet und der Rückstand aus Benzin umkristallisiert. Das Tetrabromid kristallisiert in langen, weichen Nädelchen und schmilzt bei 130—131°.

0,1307 gaben 0,2188 g AgBr.

Berechnet für $C_9H_4Br_4O$:	Gefunden:
Mgw. 447,87	
Br = 71,41	71,24

II. 2, 5, 7-Tribrom-3-methylen-cumaran und Umwandlungsprodukte.

2, 5, 7-Tribrom-3-methylen-cumaran.



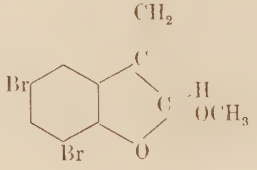
Diese Verbindung kann durch Erhitzen des oben beschriebenen Tribromcumarans (Schmelzp. 140°) zur Schmelze erhalten werden. Einfacher und vorteilhafter ist es, eine heisse Eisessiglösung mit Bromwasserstoff zu versetzen. Zueiner siedenden Lösung von 5 g der Cumaranverbindung (Sp. 140°) in Eisessig gibt man 2 ccm Bromwasserstoff-Eisessig. Beim Erkalten kristallisiert die Cumaranverbindung in langen, farblosen, weichen Nadeln aus, die bei 124—125° schmelzen. Benzol löst leicht; Benzin und Eisessig sind als Kristallisationsmittel sehr geeignet, Alkohol löst schwerer. In verdünnten Alkalien ist die Verbindung unlöslich, ebenso in kalter konz. Schwefelsäure.

I. 0,1259 g gaben 0,1920 g AgBr.
II. 0,1743 g gaben 0,1874 g CO_2 und 0,0224 g H_2O.

Berechnet für $C_9Br_3H_5O$:		Gefunden:
Mgw. 368,92	I.	II.
C = 29,27		29,32
H = 1,37		1,44
Br = 65,02	64,90	

Einwirkung von Methylalkohol, Anilin und Silberacetat.

1. 5, 7-Dibrom-2-methoxy-3-methylen-cumaran.



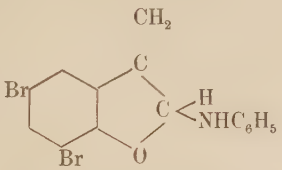
In einer Druckflasche wird eine Lösung von 1 Teil der Cumaranverbindung mit 40 Teilen Methylalkohol 5 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt. Der Methylalkohol wird zum grössten Teil abdestilliert; der Rest wird abgedunstet. Es bleibt ein fester Rückstand, der nach dem Abpressen auf Ton aus wenig verdünntem Methylalkohol umkristallisiert wird. Die Methoxyverbindung kristallisiert in haarfeinen, seideglänzenden Nädelchen und schmilzt bei 72°. Petroläther, Benzin, Benzol, Aceton, Eisessig lösen leicht. Methylalkohol löst etwas schwerer.

I. 0,1075 g gaben 0,1256 g AgBr.
II. 0,1324 g gaben 0,1806 g CO_2 und 0,0297 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_8Br_2O_2$:	Gefunden:	
Mgw. 319,98	I.	II.
C = 37,50		37,20
H = 2,52		2,51
Br = 49,98	49,72	

In verdünnten Alkalien ist die Methoxyverbindung unlöslich. Konz. Schwefelsäure färbt die einzelnen Kristallteilchen tiefblau, ohne der ganzen Flüssigkeit die Färbung mitzuteilen. Die tiefblaue Farbe der Kristallteilchen ist den Derivaten dieser Reihe charakteristisch. Bromwasserstoff-Eisessig bildet das Tribromcumaranderivat zurück. Die Methoxyverbindung entsteht auch in geringer Menge bei der Einwirkung von Methylalkohol auf das Tetrabromisopropenylbenzol vom Schmelzpunkt 110—112°.

2. 5, 7-Dibrom-2-anilido-3-methylencumaran.



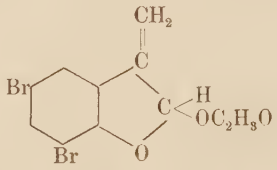
Eine Lösung des Cumaranderivates in Anilin wird 5 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt. Darauf versetzt man mit Eisessig im Ueberschuss und giesst die erkaltete Lösung in Wasser. Das sofort ausfallende Anilid wird abgesaugt und aus Benzin umkristallisiert. Es kristallisiert in farblosen, harten Nadeln und schmilzt bei 140—141°. Alkohol, Eisessig und Benzin sind gute Kristallisationsmittel. Benzol löst leicht.

0,1097 g gaben 0,1080 g AgBr.

Berechnet für $C_{15}H_{11}Br_2ON$:	Gefunden:
Mgw. 381,01	
Br = 41,98	41,90

In wässrigen Alkalien ist das Anilid unlöslich; von kalter konz. Schwefelsäure wird es nicht angegriffen; beim Erwärmen tritt geringe Rosafärbung ein.

3. 5, 7-Dibrom-2-acetoxy-3-methylencumaron.

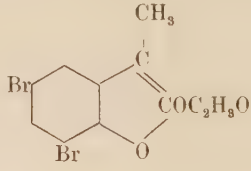


Eine kochende Lösung von 1,2 g Silberacetat in Eisessig versetzt man mit einer heissen Eisessiglösung von 2 g der Cumaranverbindung. Augenblicklich tritt unter Abscheidung von Bromsilber Umsetzung ein. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser ausgefällt und aus Petroläther umkristallisiert. Neben kleinen Nadeln erhält man warzenförmige Kristalle. Wird die Kristallmasse mehrere Male mit kaltem Benzin ausgezogen, so gehen die Nadeln in Lösung, die nach dem Verdunsten des Benzins aus Petroläther umkristallisiert werden. Man erhält feine, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 95—96°. Benzin, Alkohol und Eisessig lösen leicht; Petroläther schwerer. Konz. Schwefelsäure färbt die einzelnen Kristallteilchen tiefschwarz. Bromwasserstoff-Eisessig führt zum Ausgangsprodukt zurück.

0,1080 g gaben 0,1163 g AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_8Br_2O_3$:	Gefunden:
Mgw. 347,98	
Br = 45,96	45,83

5, 7-Dibrom-2-acetoxy-3-methylcumaron.



Der bei der Darstellung der oben beschriebenen Acetoxyverbindung in Benzin ungelöst gebliebene Teil wird mehrere Male aus Methylalkohol umkristallisiert. Warzige Kristalle vom Schmelzpunkt 110°. Konz. Schwefelsäure färbt tiefblau.

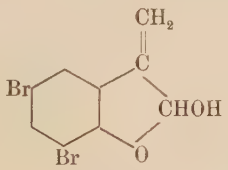
0,1264 g gaben 0,1368 g AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_8Br_2O_3$:	Gefunden:
Mgw. 347,98	
Br = 45,96	46,06

Wird die alkoholische Lösung des Acetats kurze Zeit mit Alkali gekocht, so tritt augenblicklich Gelbfärbung ein. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fällt ein voluminöser Niederschlag aus, der alkali- und sodalöslich ist; ihn kristallinisch zu erhalten, gelang nicht. Das Rohprodukt wurde analysiert.

0,1363 g gaben 0,1548 g AgBr.
Gefunden: 48,33% Br.

5, 7-Dibrom-2-oxy-3-methylencumaran.



Der Alkohol wurde durch Verseifung des oben beschriebenen Acetoxycumarans (Sp. 96°) dargestellt. Beim Verdünnen der alkoholisch-alkalischen Lösung mit Wasser fällt er augenblicklich in dicken Flocken aus, die gut ausgewaschen und nach dem Trocknen aus Benzin, das mit wenig Benzol vermischt wird, um die Löslichkeit zu vergrössern, umkristallisiert werden. Der Alkohol kristallisiert in weichen, flockenartigen Sternchen und schmilzt bei 130—132°. Alkohol, Eisessig, Aceton lösen leicht; Benzol wenig schwerer; Benzin löst sehr schwer; alkaliunlöslich.

I. 0,1046 g gaben 0,1282 g AgBr.
II. 0,1006 g gaben 0,1288 g CO_2 und 0,0188 g H_2O.
III. 0,1394 g gaben 0,1804 g CO_2 und 0,0246 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_6Br_2O_2$:	Gefunden:		
Mgw. 305,97	I.	II.	III.
C = 35,30	—	34,94	35,30
H = 1,98	—	2,09	1,97
Br = 52,27	52,16	—	—

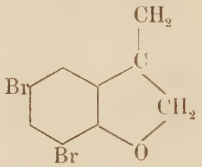
Konz. Schwefelsäure bewirkt die den Sauerstoff-Derivaten dieser Reihe eigene tiefschwarze Färbung. Bromwasserstoff-Eisessig bildet das Tribromcumaranderivat vom Schmelzpunkt 124—125°, aus dem die Acetoxyverbindung gewonnen wurde, zurück.

Bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhält man die Acetoxyverbindung, aus der der Alkohol durch Verseifung dargestellt wurde, zurück.

Die folgende Darstellungsweise des Alkohols ist gut anwendbar: Das bei der Darstellung der Acetoxyverbindung erhaltene Rohprodukt wird verseift. Beim Verdünnen mit Wasser fällt der entstandene Alkohol flockig aus; im Filtrat scheidet verdünnte Salzsäure das Verseifungsprodukt der zweiten isomeren Acetoxyverbindung aus.

Reduktion des Tribromcumarans.

5, 7-Dibrom-3-methylen-cumaran.



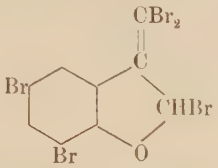
Die Reduktion wurde in aetherischer Lösung mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure ausgeführt. Das Reduktionsprodukt wird mehrere Male aus wenig verdünntem Methylalkohol umkristallisiert. Es kristallisiert in langen, farblosen Nädelchen vom Schmelzpunkt 72°. Aceton, Eisessig, Benzol und Benzin lösen leicht, Methylalkohol etwas schwerer. Von verdünnten Alkalien wird die Verbindung nicht angegriffen. Konz. Schwefelsäure bewirkt in der Kälte eine langsam auftretende intensive Rot-Violettfärbung, die beim Erwärmen schneller und stärker auftritt.

I. 0,1216 g gaben 0,1582 g AgBr.
II. 0,1309 g gaben 0,1778 g CO_2 und 0,0245 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_6Br_2O$:	Gefunden:	
Mgw. 289,97	I.	II.
C = 37,24	—	37,04
H = 2,09	—	2,09
Br = 55,15	55,37	—

Bromierung des Tribromcumarans.

2, 5, 7-Tribrom-3-dibrommethylen-cumaran.

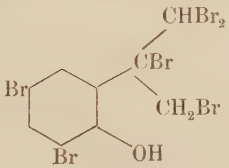


1 g der Tribromcumaranverbindung wird in Chloroformlösung mit 2 ccm Brom versetzt und 20 Stunden unter Umschütteln auf schwach siedendem Wasserbad erhitzt. Es entwickelt sich Bromwassertoff. Das Lösungsmittel wird abgedunstet und der Rückstand aus Benzin umkristallisiert. Das Bromid kristallisiert in farblosen, weichen Nadeln und schmilzt bei 128°. Eisessig löst leicht, Benzin etwas schwerer, noch schwerer Alkohol. Von verdünnten Alkalien und kalter konz. Schwefelsäure wird das Bromid nicht angegriffen.

I. 0,1214 g gaben 0,2166 g AgBr.
II. 0,1637 g gaben 0,1229 g CO_2 und 0,0089 g H_2O.

Berechnet für $C_9Br_5H_3O$:	Gefunden:	
Mgw. 526,82	I.	II.
C = 20,50	—	20,48
H = 0,57	—	0,61
Br = 75,89	75,93	—

III. 3, 5, 7, 8, 8, 9-Hexabrom-2-oxy-1-isopropylbenzol.



Wird das Pentabrompseudobromid vom Schmelzpunkt 126°, das man durch Bromierung des o-Oxyphenylpropens erhält, unter Druck bei 100° mit Brom weiter behandelt, so entsteht das Hexabrompseudobromid.

3 g des Pentabrompseudobromids werden in Chloroform gelöst und mit 3 ccm Brom unter Druck 1 Stunde im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Lösungsmittel und überschüssiges Brom möglichst rasch abgedunstet.

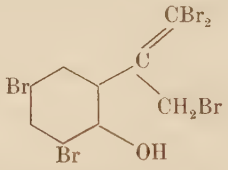
Der Rückstand wird mit Benzin angerieben, scharf abgesaugt und aus Benzin umkristallisiert. Das Bromid kristallisiert in derben, farblosen Kristallen und schmilzt bei 110—113°.

0,1262 g gaben 0,2320 g AgBr.

Berechnet für $C_9Br_6H_6O$:	Gefunden:
Mgw. 609,81	
Br = 78,67	78,23

Das Bromid schliesst sich in seinem Verhalten eng an an das Pentabromid, aus dem es durch Bromierung dargestellt wurde, und an das bei der Bromierung des Thymols entstehende Hexabrompseudobromid. Benzol, Aether und Aceton lösen leicht, schwerer Benzin und Eisessig. Methyl- und Aethylalkohol lösen leicht, doch tritt infolge des Wassergehaltes des Alkohols augenblicklich Abspaltung von Bromwasserstoff ein unter intensiver Rotfärbung und Bildung eines unbeständigen o-Methylenchinons.

3, 5, 8, 8, 9-Pentabrom-2-oxy-1-isopropenyl-benzol.



Schüttelt man die Acetonlösung des oben beschriebenen Hexabrompseudobromids mit Wasser, so färbt sich die Lösung intensiv rot, um aber sehr bald wieder farblos zu werden. Unter Bromwasserstoffabspaltung entsteht das Pentabromid. Die Ausführung geschieht nach der für das Pentabrompseudobromid dieser Reihe beschriebenen Methode.

Aus Benzin kristallisiert die Verbindung in farblosen, derben Kristallen vom Schmelzpunkt 124°.

0,1258 g gaben 0,2232 g AgBr.

Berechnet für $C_9H_5Br_5O$:	Gefunden:
Mgw. 528,84	
Br = 75,60	75,50

Umwandlungsprodukte dieses Bromids sollen im hiesigen Institut noch eingehend untersucht werden. Erwähnt sei noch, dass wässriges Alkali, zu einer alkoholischen Lösung des Pentabromids zugegeben, unter Ringschluss Bromwasserstoff

abspaltet. Die entstehende Verbindung kristallisiert aus Benzin in filzigen Nadeln vom Schmelzpunkt 170°. Wird eine Eisessiglösung dieser Verbindung mit Bromwasserstoff versetzt und aufgekocht, so erleidet auch sie die für die oben beschriebenen, entsprechenden Derivate charakteristische Umlagerung zu einer isomeren Verbindung, die aus Eisessig in feinen Nadeln kristallisiert und bei 120° schmilzt.

IV. Dimolekulares 1¹-Methyl-2-oxystyrol.

Unter dem Einfluss von Salzsäure erleidet das nach der Grignardschen Reaktion aus Magnesiumjodmethyl und dem Natriumsalz des Salicylsäuremethylesters erhaltene o-Oxyphenylpropen leicht Polymerisation zur dimolekularen Verbindung. Das o-Oxyphenylpropen wird in Aether gelöst und 5 Minuten lang mit einem kräftigen Salzsäurestrom beschickt. Nach 24stündigem Stehen wird der Aether abgedunstet. Der ölige Rückstand erstarrt beim Anreiben.

Das Polymerisationsprodukt war so leicht in grösserer Menge zu erhalten.

Unmittelbar habe ich die Verbindung bei der Einwirkung von Magnesiumjodmethyl auf o-Oxyacetophenon erhalten.

Das nach den Angaben von Fries und Zahn[1]) dargestellte o-Oxyacetophenon erwies sich als wenig rein; um ein möglichst reines Produkt zu erhalten, wurde das Phenon acetyliert, die Acetylverbindung gereinigt, verseift und das Verseifungsprodukt der Wasserdampfdestillation unterworfen. Ich erhielt so ein reines Produkt, das bei 211—214° siedete.[2])

Zu einer Lösung von 2 mol Magnesiumjodmethyl lässt man 1 mol des so gereinigten o-Oxyacetophenons in trockener ätherischer Lösung unter guter Kühluug und kräftigem Umschütteln langsam zutropfen. Nachdem alles Oxyacetophenon zugegeben ist, wird der Kolbeninhalt $^1/_2$ Stunde lebhaft auf dem Wasserbad gekocht. Dann versetzt man das Reaktionsprodukt langsam mit Eisstückchen und verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion. Die ätherische Lösung wird abgetrennt, ausgewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der Aether wird abdestilliert und das zurückbleibende Oel bei gewöhnlichem Druck destilliert. Siedepunkt 198—205°. Nach 3 Tagen erstarrte das ölige Destillat; zur Reinigung

1) Fries und Zahn, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 215. (1910).
2) Tahara, Ber. d. d. chem. Ges. 25, 1306; (Siedepunkt 213°).

wurde die feste Masse in Alkohol gelöst, mit verdünnter Natronlauge versetzt und darauf schnell mit viel Wasser verdünnt. Die sich abscheidende dimolekulare Verbindung wird aus Petroläther umkristallisiert. Sie kristallisiert in zu Büschel angeordneten Täfelchen und schmilzt bei 97—98°. Aether, Alkohol, Eisessig und Benzol lösen leicht; Benzin etwas schwerer, Petroläther ziemlich schwer.

I. 0,1728 g gaben 0,5106 g CO_2 und 0,1175 g H_2O.
II. 0,1406 g gaben 0,4150 g CO_2 und 0,0965 g H_2O.

Berechnet für $[C_9H_{10}O]_2$:	Gefunden:	
Mgw. 268,16	I.	II.
C = 80,55	80,59	80,50
H = 7,52	7,61	7,68

Molekulargewichtsbestimmung:

I. 0,1810 g erniedrigten den Schmelzpunkt von 15,67 g Benzol um 0,240°.
II. 0,2710 g um 0,335°.

Berechnet für $[C_9H_{10}O]_2$. Mgw. 268,16.
Gefunden: I. 240,6; II. 258,1.

In verdünnten Alkalien ist das Polymerisationsprodukt schwer und nur bei kräftigem Schütteln löslich. Konz. Schwefelsäure löst das dimolekulare Produkt mit rotbrauner Farbe.

Wird die dimolekulare Verbindung unter gewöhnlichem Druck mehrere Male destilliert, so tritt Entpolymerisation ein. Das Thermometer steigt bis auf 285°; bei wiederholter Destilation geht aber die Hauptmenge bei 200—210° über und besteht aus dem einfachen o-Oxyphenylpropen.

Das Destillat ergab bei der Bromierung das schon oben beschriebene Pseudobromid vom Schmelzpunkt 126°, wodurch die Entpolymerisation eindeutig bewiesen wird.

Das von Fries und Volk[1]) aus Methylcumarsäure dargestellte o-Oxyphenylpropen war nach beinahe 3 Jahren erstarrt. Es schmolz bei 97°. Der Mischschmelzpunkt mit meinem Präparat ergab keinerlei Depression.

Beim Stehen an der Luft geht das o-Oxyphenylpropen nur sehr allmählich ins Polymere über. Die Geschwindigkeit der Polymerisation scheint mit zunehmender Belichtung und zunehmender Temperatur zu steigen.

---

1) Fries und Volk, loc. cit.

Monoacetylverbindung: Wird die dimolekulare Verbindung acetyliert, so tritt nur eine Hydroxylgruppe in Reaktion. Die Acetylierung wurde mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ausgeführt. Bei der Kristallisation aus Petroläther erhält man derbe farblose Kristalle, die bei 96—97° schmelzen.

I. 0,1028 g gaben 0,2918 g CO_2 und 0,0404 g H_2O.
II. 0,1378 g gaben 0,3896 g CO_2 und 0,0862 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_3$:	Gefunden:	
Mgw. 310,17	I.	II.
C = 77,38	77,42	77,11
H = 7,15	4,40	7,00

Monomethyläther. Die dimolekulare Verbindung wird in wenig Alkohol gelöst und unter kräftigem Umschütteln mit verdünnter Natronlauge versetzt. Die alkalische Lösung wird mit Dimethylsulfat geschüttelt. Aus Methylalkohol, der mit wenig Wasser verdünnt wird, kristallisiert der Aether in hübschen, oft scherenförmig verwachsenen Kristallen, die bei 115—117° schmelzen.

I. 0,1193 g gaben 0,3512 g CO_2 und 0,0815 g H_2O.
II. 0,1067 g gaben 0,3134 g CO_2 und 0,0720 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{22}O_2$:	Gefunden:	
(Monomethyläther) Mgw. 282,17	I.	II.
C = 80,80	80,29	80,11
H = 7,68	7,64	7,55

Berechnet für $C_{20}H_{24}O_2$: (Dimethyläther) Mgw. 296,18
C = 81,03
H = 8,17

Tetrabromid des dimolekularen 1¹-Methyl-2-oxystyrol.

Eine Lösung von 2 g des Polymerisationsproduktes in 10 ccm Chloroform wird nach und nach unter Kühlung mit 3 ccm Brom versetzt. Das Reaktionsprodukt wird auf dem Wasserbad schwach erwärmt. Nach 20stündigem Stehen wird das Chloroform und überschüssiges Brom abgedunstet. Der feste Rückstand wird mit Benzin angerieben, abgesaugt und aus Benzin umkristallisiert. Das Tetrabromid kristallisiert in derben, prismatischen Kristallen und schmilzt bei 149°. Es ist leicht löslich in Aceton, Benzol, Eisessig und Alkohol, schwerer in Benzin.

I. 0,1553 g gaben 0,2002 g AgBr.
II. 0,1730 g gaben 0,2343 g CO_2 und 0,0416 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{16}Br_4O_2$:	Gefunden:	
Mgw. 583,96	I.	II.
C = 37,00	—	36,94
H = 2,76	—	2,69
Br = 54,77	54,86	—

In verdünnter Natronlauge ist das Tetrabromid leicht löslich, fällt aber beim Verdünnen mit Wasser infolge hydrolytischer Spaltung teilweise wieder aus.

Die Verbindung entsteht auch in geringer Menge bei der Bromierung des mono-molekularen o-Oxyphenylpropens. Der bei der Bromierung entstehende Bromwasserstoff bewirkt wahrscheinlich Polymerisation des noch unveränderten o-Oxyphenylpropens.

Monoacetylverbindung. Dargestellt mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure oder Natriumacetat. Die bei der Kristallisation aus Benzin erhaltenen glänzenden prismatischen Kristalle schmelzen bei 159—160°.

0,1284 g gaben 0,1538 g AgBr.

Berechnet für $C_{20}H_{18}Br_4O_3$:	Gefunden:
Mgw. 625,98	
Br = 51,09	50,97

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt.

Meinen hochverehrten Lehrern,

Herrn Prof. Dr. K. Fries,

unter dessen Leitung die Arbeit entstand, und

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Th. Zincke

möchte ich auch an dieser Stelle meinen ehrerbietigsten Dank aussprechen.

Lebenslauf.

Ich, Hans Otto Wicke, evangelischen Bekenntnisses, Preuße, wurde am 23. Oktober 1887 als Sohn des Fabrikanten Otto Wicke zu Barmen geboren. Ostern 1897 trat ich in die Sexta der Oberrealschule zu Barmen ein, die ich Ostern 1906 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich bezog nun die Universität Freiburg, um Naturwissenschaften zu studieren. Ostern 1908 ging ich nach Marburg; das Verbandsexamen in anorganischer und organischer Chemie bestand ich am 24. April 1909, das Examen rigorosum am 14. Februar 1912.